

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DO MÉTODO DE PARÂMETROS FUNDAMENTAIS  
EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

por

George Kummel Soares Figueirêdo Castro Silva

São Cristovão-SE

2012

# ESTUDO DO MÉTODO DE PARÂMETROS FUNDAMENTAIS EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

George Kummel Soares Figueirêdo Castro Silva

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Núcleo de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de Sergipe,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Rogério Machado

São Cristovão-SE

2012

*“A mente que se abre a uma nova  
idéia jamais voltará ao seu  
tamanho original”.(Albert Einstein)*

## DEDICATÓRIA

---

Dedico este trabalho a meus pais: Jorge Luiz Castro Silva (in memorian) e a Maria do Socorro Soares Figueirêdo Castro Silva, pela importância que tiveram durante o processo de construção de minha formação moral e intelectual.

À minha família, Edilma (esposa), Gabriel e Catarina (filhos) pela alegria que dão a minha vida e por quem espero, sinceramente poder fazer o mesmo futuramente.

## AGRADECIMENTOS

---

Agradeço a Deus pela força, coragem e inspiração, recebida durante meus estudos, e que foram fundamentais para que o sonho de obter o grau de mestre em física se tornasse algo concreto.

À minha esposa Edilma Sá Soares Silva e a meu filho Gabriel Sá Soares Figueirêdo Silva, pelo apoio, amor, carinho e pelas lutas e turbulências que enfrentamos juntos na cidade de Aracaju Se, em busca da realização do meu sonho de ser mestre.

À minha mãe, Maria do Socorro Soares Figueirêdo Castro Silva, cujo amor, apoio moral e financeiro foram fundamentais.

Ao meu amigo e grande orientador Dr. Rogério Machado, pela paciência, pela inspiração e estímulo constantes, e pelos ensinamentos que foram decisivos para a realização desse trabalho.

Aos meus avós Dílson Alves de Santana e Dalva Soares Santana pelo apoio e incentivo neste período.

Aos meus irmãos: Marcus pelo apoio e incentivo, e Ítalo pelo incentivo.

Aos meus colegas do Departamento de Física da UFS, em especial, Adicleison Vêla, Augusto e Cláudia pela contribuição e estímulo.

Ao professor Dr. Cesar do NPGFI, pela sua paciência e boa vontade em me ajudar inicialmente com a formatação desse trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos durante os últimos 12 meses do mestrado.

Ao colega e amigo Adelino, também pelo apoio e incentivo durante o mestrado.

## RESUMO

---

A caracterização de materiais, tanto do ponto de vista qualitativo, quanto quantitativo tem sido feito desde os anos 50 por diversos pesquisadores usando a técnica de FRX em associação com os métodos matemáticos para correção dos efeitos de matriz de absorção e intensificação; entre os quais destacou-se o método de parâmetros fundamentais e algoritmos da influência dos coeficientes. Tais métodos são fundamentais na prática para correção dos efeitos de matriz que ocorrem no interior de uma amostra. Ambos os métodos apresentam como base a resolução das equações de Sherman, que relacionam as intensidades dos raios X fluorescentes primário, secundários e terciários etc. com as concentrações de elementos de amostras de composição conhecida. As equações desenvolvidas por Sherman em 1955 e corrigidas por Fujino e Shiraiwa pelos fatores de  $\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{4}$  para as intensidades de fluorescência secundária e terciária, apresentam o inconveniente de não serem inversíveis algebricamente. Tornando assim a análise de amostras de composição desconhecidas inviáveis de serem feitas na prática. Para se resolver este problema, diversos cientistas a partir de 1968 têm desenvolvido algoritmos, que conseguem na prática inverter numericamente a relação entre as concentrações ou frações de massa presentes em uma amostra de composição desconhecida com as intensidades fluorescentes. Estes algoritmos já contém os fatores necessários para a correção dos efeitos de matriz e utilizam métodos iterativos para o cálculo aproximado das concentrações ou frações de massa reais da amostra.

Neste trabalho foram analisadas as amostras padrão de monitoramento BRSQ1N, BRSQ2NN, BRSQ3N e BRSTG2 fornecidas pelo fabricante do espectrômetro de raios X, modelo S4PIONNER da Bruker-AXS 2010, usando-se a técnica de FRX em associação com o método de parâmetros fundamentais, para o cálculo das concentrações elementares ou frações de massa dos elementos presentes na amostra. Por meio da compreensão do referido método acima e de procedimentos computacionais implementados pelo programa IILFRX 1.0, descrito no capítulo de materiais e métodos, determinou-se primeiramente as sensibilidades instrumentais (fatores  $g_i$ ) para cada elemento, usando as intensidades medidas experimentalmente. Em seguida fazendo uma aproximação para a concentração

inicial,  $C_i = R_i$  (onde se desconsiderou os efeitos de matriz), e ainda utilizando-se os fatores  $g_i$  determinados, calculou-se por meio do programa computacional IILFRX 1.0 já citado, feito em Delphi 7.0, um conjunto de equações não lineares (equações de Sherman), relacionando-se as concentrações de cada um dos diversos elementos presentes na amostra com as intensidades características dos raios X, por processos iterativos. Ao fim dos cálculos comparou-se as diversas faixas de composições aceitáveis para as amostras citadas com as dos padrões das mesmas, obtidas através do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda nas condições experimentais e instrumentais descritas no capítulo 3 (seção de materiais e métodos). Através da análise dos resultados obtidos, verificou-se a precisão e importância do método dos parâmetros fundamentais para a quantização de uma amostra desconhecida qualquer; bem como a influência dos parâmetros fundamentais, instrumentais e condições experimentais no processo de quantificação de amostras.

## ABSTRACT

---

The characterization of materials, both from the standpoint of qualitative and quantitative has been done since the 50's by several researchers using the FRX technique in combination with mathematical methods for correction of matrix effects of absorption and enhancement, among which stood out The method of basic parameters and algorithms influence coefficients. Such methods are crucial in practice for correction of matrix effects occurring within a sample. Both methods have as a base solving equations Sherman, relating the intensities of fluorescent X-rays primary, secondary and tertiary etc. with concentrations of components of samples of known composition. The equations developed by Sherman, 1955, and Fujino and Shiraiwa corrected by the factors  $1/2$  and  $1/4$  for the fluorescence intensity of secondary and tertiary, have the drawback of not being invertible algebraically. Thus rendering the analysis of samples of unknown composition being made unfeasible in practice. To solve this problem, several scientists since 1968 have developed algorithms, which in practice can numerically inverting the relationship between mass concentrations or fractions present in a sample of unknown composition with the fluorescent intensities. These algorithms already contains the necessary factors for correction of matrix effects and use iterative methods for calculating approximate concentrations or mass fractions of the actual sample. In this study we analyzed samples SQ1N, SQ2NN, SQ3N and STG2, using the FRX technique in combination with the method of basic parameters for the calculation of the elemental concentrations or weight fractions of the elements present in the sample. In this paper, according to the procedure described in materials and methods section, we determined first the instrumental sensitivity ( $g_i$  factors) for each element using the intensities measured experimentally. Then making an approximation to the initial concentration,  $C_i = R_i$  (where ignored the effects matrix), and also using factors determined  $g_i$ , was calculated using a computer program made in Delphi 7, a set of nonlinear equations (equations Sherman) correlating the concentrations of each of the various elements present in the sample with the characteristics of the x-ray intensities for iterative processes. At the end of the calculations comparing these various compositions acceptable ranges for the samples mentioned with the same patterns, obtained by Ray Fluorescence spectrometer Dispersion Wavelength



instrumental and experimental conditions described in Chapter 3 (section Materials and methods). By analysis of results obtained verified the importance of fundamental parameter method and precision for quantization of any one unknown sample; well as the influence of the basic parameters and experimental conditions instrumental in the quantification of samples.

## SUMÁRIO

---

DEDICATÓRIA.....	IV
AGRADECIMENTOS .....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT .....	VIII
SUMÁRIO.....	X
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 OBJETIVOS .....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	19
2.1 OS RAIOS X .....	19
2.2 GERAÇÃO DE RAIOS X.....	21
2.3 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA.....	24
2.3.1 EFEITO COMPTON .....	25
2.3.2 FENÔMENO DE DIFRAÇÃO.....	26
2.3.3 FLUORESCENCIA DE RAIOS X.....	28
2.4 ANÁLISE QUANTITATIVA POR FRX .....	34
2.4.1 INTENSIDADE DOS RAIOS X PRIMÁRIOS .....	38
2.4.2 INTENSIDADE DOS RAIOS X SECUNDÁRIOS (MATRIZ) .....	42
2.4.3 MÉTODO DE PARÂMETROS FUNDAMENTAIS.....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
3.1 AMOSTRAS PADRÃO .....	47
3.2 EQUIPAMENTO.....	51
3.3 SOFTWARE DE ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO .....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
4.1 SENSITIVIDADES.....	63
4.1.1 AMOSTRA SQ1N .....	63
4.1.2 AMOSTRA SQ2NN.....	66
4.1.3 AMOSTRA SQ3N .....	69
4.1.4 AMOSTRA STG2.....	72

4.1.5	BANCO DE DADOS DAS LINHAS ANALISADAS.....	76
4.2	DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS.....	78
4.2.1	AMOSTRA SQ1N .....	78
4.2.2	AMOSTRA SQ2NN.....	80
4.2.3	AMOSTRA SQ3N .....	81
4.2.4	AMOSTRA STG2.....	83
4.2.5	AMOSTRA TESTE .....	85
5	CONCLUSÕES.....	88
	APÊNDICE .....	89
	• MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS NÃO LINEAR.....	89
	BIBLIOGRAFIA .....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

FIGURA 1 Foto de Willein Conrad Roentgen e da primeira radiografia realizado por ele [12].	200
FIGURA 2 Representação esquemática do espectro eletromagnético	211
FIGURA 3 Fenômenos associados à interação elétrons-materia.	222
FIGURA 4 Tubo de raios genéricos	224
FIGURA 5 Representação dos perfis espectrais para a radiação branca e para a radiação característica.	233
FIGURA 6 Interação dos raios com a matéria.	244
FIGURA 7 Ilustração do efeito Compton.	255
FIGURA 8 Visualização do efeito Compton no espalhamento de raios X num alvo de grafite.	255
FIGURA 9. Esquema ilustrativo para obtenção da Lei de Bragg.	266
FIGURA 10. Tubo de raios X típico para difratômetros	277
FIGURA 11 Ilustração dos componentes presentes em um difratômetro de raios X.	277
FIGURA 12 Esquerda: difratograma típico de um aço austenítico mostrado em varias escalas 2theta (tubos de raios X de Cr, Co, Cu e Mo). Direita: Estrutura cristalina do ferro.	288
FIGURA 13. Um fóton de raios X distribui sua energia entre vários processos ao interagir com uma amostra.	299
FIGURA 14 Efeito fotoelétrico versus efeito Auger	299
FIGURA 15. Ilustração da nomenclatura usada para identificação de linhas de FRX.	300
FIGURA 16. Perfil espectral de um tubo de raios X usado em FRX	311
FIGURA 17 Tubo de raios X tipo “end window” utilizado em equipamento de FRX.	322
FIGURA 18 Espectro de FRX típico	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
FIGURA 19. Pequena tabela mostrando o comportamento do coeficiente de atenuação (em massa) para diversos materiais de uso cotidiano e em varias faixas de radiações.	324
FIGURA 20. Exemplo do efeito de absorção fornecido pelo coeficiente de atenuação mássica de um filtro interposto aos raios X incidentes	344
FIGURA 21. Panorama dos métodos de análise quantitativa por FRX	346
FIGURA 22. Exemplificação do efeito de intensificação (efeito matriz)	366
FIGURA 23. Esquema para dedução das intensidades primárias em FRX	369
FIGURA 24 Esquema para dedução das intensidades secundárias em FRX	392

FIGURA 25 Visual da amostra BRSQ1N e da composição informada pelo fabricante.....	47
FIGURA 26 Visual da amostra BRSQ2NN e da composição informada pelo fabricante.....	478
FIGURA 27 Visual da amostra BRSQ3N e da composição informada pelo fabricante.....	48
9	
FIGURA 28 Visual da amostra BRSTG2 e da composição informada pelo fabricante.....	50
FIGURA 29 Visual do equipamento S4Pioneer (BRUKER-AXS, 2010) .....	501
FIGURA 30. Esquema detalhado da geometria do espectrômetro S4Pioneer (BRUKER-AXS, 2010).....	512
FIGURA 31 Tela principal do programa IILFRX1.0 .....	523
FIGURA 32 Detalhe da região de comandos .....	534
FIGURA 33 Detalhe do ambiente gráfico de análise.....	54
FIGURA 34 Detalhe do ambiente de informação sobre os intervalos de medida....	545
FIGURA 35 Detalhe da tela Tabela periódica .....	555
FIGURA 36 Tela do ambiente de quantificação .....	55
FIGURA 37 Planilha de seleção das linhas para quantificação.....	578
FIGURA 38 Detalhe do ambiente de ajuste de parametros .....	588
FIGURA 39 Detalhe do ambiente de visualização rápida de resultados .....	589
FIGURA 40 Perfil espectral semi-empirico para tubo de raios X de Rh tipo “end window” para varias tensões de operação .....	592
FIGURA 41 Perfil espectral semi-empírico para tubo de raios X de Rh tipo “end. window” com filtragem de lamina de Cobre de 200 microns, para varias tensões de operação.....	62
3	
FIGURA 42 Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 1ª análise .....	633
FIGURA 43 Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 2ª análise .....	65
FIGURA 44 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 1ª análise.....	666
FIGURA 45 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 2ª análise.....	688
FIGURA 46 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 1ª análise .....	699
FIGURA 47 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 2ª análise .....	711
FIGURA 48 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 1ª análise.....	722
FIGURA 49 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 2ª análise.....	744
FIGURA 50 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 3ª análise.....	755
FIGURA 51 Comparação Intensidade Teorica-Experimental para a amostras BRSQ1N, 1ª análise .....	788
FIGURA 52 Comparação Intensidade Teorica-Experimental para a amostras BRSQ1N, 2ª análise .....	788
FIGURA 53 Comparação Intensidade Teorica-Experimental para a amostras BRSQ2N, 1ª análise.....	800

FIGURA 54 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ2N, 2ª análise .....	800
FIGURA 55 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ3N, 1ª análise .....	811
FIGURA 56 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ3N, 2ª análise .....	822
FIGURA 57 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSTG2, 1ª análise .....	833
FIGURA 58 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSTG2, 2ª análise .....	833
FIGURA 59 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSTG2, 3ª análise .....	844
FIGURA 60 Espectro de FRX para a amostra TESTE .....	855
FIGURA 61 Comparação Intensidades teóricas-experimentais para a amostra TESTE na condição concentração de oxigênio variável. ....	866
FIGURA 62 Comparação Intensidades teóricas-experimentais para a amostra TESTE na condição de concentração de oxigênio fixa. ....	866

## ÍNDICE DE TABELAS

---

TABELA 1 Lista dos principais cristais analisadores.....	52
TABELA 2. Valores de composição para a amostra BRSQ1N.....	60
TABELA 3 Valores de composição para a amostra BRSQ2NN .....	61
TABELA 4 Valores de composição para a amostra BRSQ3N.....	61
TABELA 5 Valores de composição para a amostra BRSTG2 .....	62
TABELA 6 Condições experimentais utilizadas na BRSQ1N, 1ª análise .....	64
TABELA 7 Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 2ª análise .....	65
TABELA 8 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 1ª análise.....	67
TABELA 9 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 2ª análise.....	68
TABELA 10 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 1ª análise .....	70
TABELA 11 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 2ª análise .....	71
TABELA 12 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 1ª análise.....	73
TABELA 13 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 2ª análise.....	74
TABELA 14 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 3ª análise.....	76
TABELA 15 Resumo das sensibilidades e I100% determinadas para as amostras BRSQ1N,BRSQ2N,BRSQ3N e BRSTG2. ....	77
TABELA 16 Resumo dos resultados da análise quantitativa na amostra BRSQ1N ..	79
TABELA 17 Resumos dos resultados quantitativos para a amostra BRSQ2NN.....	81
TABELA 18 Resumo dos resultados quantitativos para a amostra BRSQ3N .....	82
TABELA 19 Resumo dos resultados quantitativos para a amostras BRSTG2 .....	84
TABELA 20 Resumos das condições experimentais aplicadas a amostra TESTE ...	85
TABELA 21 Resumo dos resultados quantitativos para a amostra TESTE. ....	87

# 1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da fluorescência de raios X ocorre numa amostra, quando esta é submetida algum processo de irradiação por raios X tais como: tubo de raios X, luz síncrotron, radioisótopos naturais etc. (JENKINS, GOULD e GEDCKE, 1995), sofrendo excitação de seus átomos, através da ejeção dos elétrons dos níveis mais internos, deixando no local, uma vacância que por sua vez passa a ser preenchida por elétrons das camadas mais externas. Durante este processo de transição, o elétron ocupante passa a emitir raios X com energia igual à diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição e cujo comprimento de onda é característico para cada elemento da amostra. Estes raios X emitidos pela amostra e que são descritos pelo fenômeno citado, são também chamados de raios X fluorescentes ou raios X característicos. Porém analisando-se a intensidade destes raios X fluorescentes, em análises feitas no espectrômetro de FRX, percebe-se que a intensidade destes raios é sempre menor que a intensidade dos raios X que penetram e interagem com a amostra. O motivo da ocorrência deste fato, é a presença marcante dos chamados efeitos de absorção e intensificação, também denominados efeitos de matriz ou efeitos Inter elementos que estão fortemente presentes nas interações dos raios X com os átomos no interior da amostra (ROUSSEAU, 2001; ROUSSEAU, 2006). O efeito de absorção relaciona-se com a absorção de fração dos fótons dos raios X incidentes, por parte dos átomos da amostra; enquanto que o fenômeno da intensificação ocorre quando um elemento excitado da amostra, passa a emitir raios X fluorescentes com uma energia que é superior à energia de ligação de um elétron de outro átomo da mesma amostra e deste modo tal átomo passa então a emitir raios X fluorescentes secundários. Muitas vezes este elétron secundário ao ser excitado, teve de ser irradiado por raios provenientes diretamente da fonte e por raios X que foi emitido por outro átomo da amostra e deste pode-se dizer que os raios X fluorescentes secundários são na realidade uma intensificação do sinal de um elemento *i* da amostra, ora chamado de analito por meio de outro elemento *j* da amostra também chamado de elemento de matriz (ROUSSEAU, 2009).



Em análise quantitativa por fluorescência de raios X, vários métodos matemáticos para correção dos efeitos de matriz, e determinação das frações de massa dos elementos da amostra a ser analisada, cuja composição é desconhecida, têm sido propostos a partir de 1968 por J.W.Criss e L.S.Birks; Lachance e Traill; Claisse Quintin e Rousseau (CRISS e BIRKS, 1968; SHIRAIWA e FUJINO, 1966; SITKO e BEATA, 2011; BROLL, 1986) com base nas equações desenvolvidas por J.Sherman em 1955 (SHERMAN, 1955) e aperfeiçoadas por Shiraiwa e Fujino em 1966 (SHIRAIWA e FUJINO, 1966). As equações de Sherman relacionam as intensidades fluorescentes com as frações de massa(ou concentrações) de amostras de composição conhecida; porém não é inversível algebricamente e isto dificulta a análise de amostras de composição desconhecida. Em 1968 J.W.Criss e L.S.Birks (CRISS e BIRKS, 1968) desenvolvem e aperfeiçoam o Método de Parâmetros Fundamentais; onde relacionam as intensidades teóricas também com as frações de massa, parâmetros fundamentais e instrumentais. Devido á dificuldade de ser encontrar uma fórmula explícita algebricamente para o cálculo das frações de massa  $C_i, C_j$  e  $C_k$ , por exemplo, em uma amostra de composição desconhecida; J.W.Criss e L.S.Birks. e Rousseau (BROLL, 1986; CRISS e BIRKS, 1968; ROUSSEAU, 2006; TERTIAN, 1988) desenvolvem algoritmos baseados nos parâmetros fundamentais e na influência dos coeficientes que permitem o cálculo das frações de massa numericamente por procedimentos iterativos que envolvem fazer sucessivamente melhores estimativas das frações de massa(ou concentrações) até que as intensidades relativas calculadas concordem com as intensidades relativas medidas.

Neste trabalho analisaram-se quantitativamente por FRX as amostras padrão de monitoramento BRSQ1N, BRSQ2NN, BRSQ3N, e BRSTG2 de composição conhecida, com o objetivo de compreender a importância dos parâmetros fundamentais,  $\mu$ ,  $\omega$  e  $j_K$  instrumentais e condições de medição das principais linhas espectrais das series K e L, em espectros obtidos por análise de Fluorescência de raios X, através da aplicação do Método de Parâmetros Fundamentais. Nas amostras analisadas foram determinadas as frações de massa por processos iterativos usando um algoritmo próprio.

## **1.1 OBJETIVOS**

Entender a Análise Quantitativa em FRX por meio do Método de Parâmetros Fundamentais;

Aplicar as Equações de Sherman na formulação de Fujino, para o cálculo das frações de massa dos elementos componentes de amostras padrões de monitoramento de composição conhecida BRSQ1N, BRSQ2NN, BRSQ3N e BRSTG2, levando em conta as correções dos efeitos de matriz (absorção e intensificação);

Aplicar a metodologia desenvolvida a amostras de composição desconhecida e avaliar o grau de concordância com análises já pré-estabelecidas.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Nesse capítulo são apresentados os fundamentos teóricos relativos aos raios X, sua geração, aos fenômenos de interação do raios X com a matéria e a dedução das expressões fundamentais para a implementação do método de parâmetros fundamentais.

### **2.1 OS RAIOS X**

No ano de 1885, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (FIGURA 1) descobriu uma forma de radiação que denominou de raios X (ROENTGEN, 1895), observando um feixe de raios catódicos que atingia um alvo sólido em um tubo de Crookes. Ao colocar em funcionamento o tubo de raios catódicos, este produzia em um anteparo, que fora colocado a certa distância da fonte, e também coberto com cianeto de bário e platina, um fenômeno de fluorescência. Tal efeito foi atribuído à radiação proveniente das paredes do tubo de raios catódicos.

Os raios X são ondas eletromagnéticas (FIGURA 2), tais como a luz visível, as ondas de rádio, os raios infravermelhos, os raios ultravioletas etc., e que apresentam as propriedades típicas de ondas transversais, como polarização, reflexão, refração, interferência e difração. O seu comprimento de onda e a sua frequência são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o comprimento de onda maior será a frequência de onda, entretanto a frequência é diretamente proporcional à energia destas ondas. Por possuírem alta energia, os raios X apresentam comprimento de onda bastante curto, em geral, inferior a  $1,0 \text{ \AA}$  e frequência da ordem de grandeza de  $10^{16} \text{ Hz}$ . Como são muito energéticos (curto comprimento de onda), os raios X podem penetrar na matéria, possibilitando assim sua aplicação em áreas diversas tais como: medicina, onde este é utilizado para o

estudo dos tecidos do corpo humano e em fluorescência de raios X para se estudar a caracterização dos materiais de forma qualitativa e quantitativa. Logo abaixo é apresentada as duas principais equações relacionando-se a frequência, o comprimento de onda e a velocidade da luz; bem como a que relaciona a energia, a constante de Planck , e a frequência.

$$\lambda\nu = c \quad (1)$$

$$E = h\nu \quad (2)$$

em que:  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\nu$  é a frequência,  $c$  é a velocidade da luz,  $E$  é a energia do fóton e  $h$  é a constante de Planck

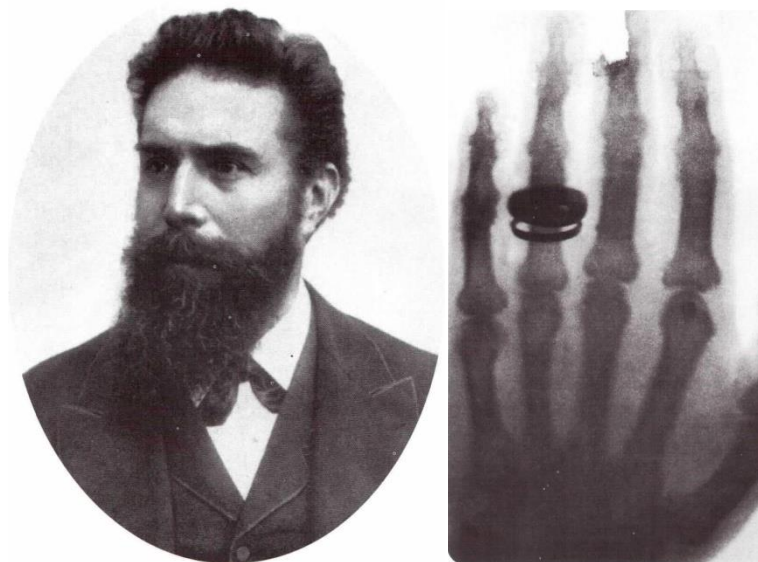


FIGURA 1. Willein Conrad Röntgen e da primeira radiografia realizada por ele (LOSSAU, 1995).

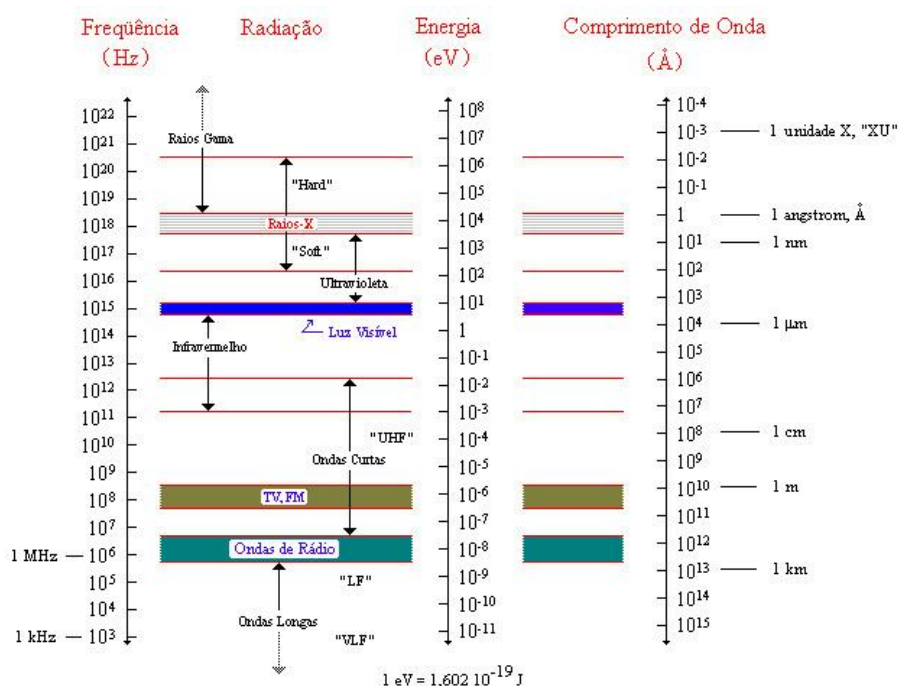


FIGURA 2. Representação esquemática do espectro eletromagnético

## 2.2 GERAÇÃO DE RAIOS X

A geração de raios X é geralmente realizada através do bombardeio de elétrons elétrons altamente energéticos num material metálico. Os fenômenos decorrentes são apresentados na

FIGURA 2 e observa-se que a emissão de raios X é apenas um dos processos decorrentes. Na prática a emissão de raios X é pouco eficiente representando em torno de 5% da energia transferida (CULLITY, 1977).

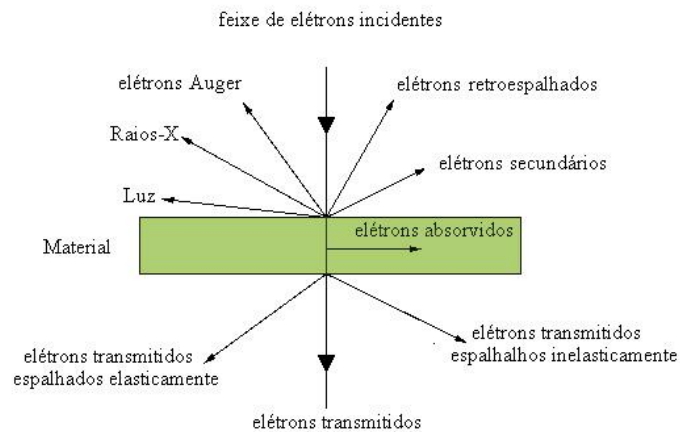


FIGURA 2. Fenômenos associados à interação elétrons-matéria.

Em situações reais utiliza-se um aparato denominado tubo de raios X para a produção dos mesmos (FIGURA 3) onde elétrons são acelerados violentamente na faixa de 20 a 60 kV e sua interação com o alvo metálico (anodo) permite a obtenção de dois tipos de raios X, os chamados característicos e os de frenamento.

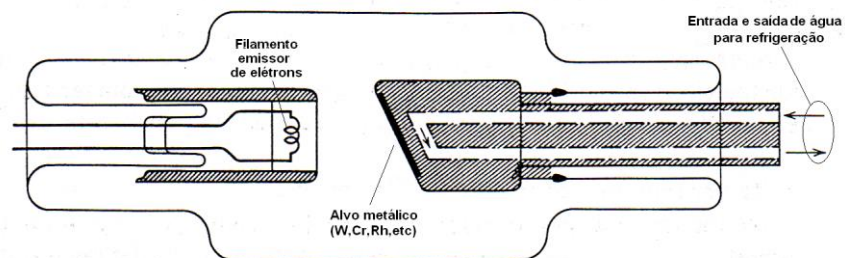


FIGURA 3. Tubo de raios genéricos

A chamada radiação de frenamento, também conhecida por radiação branca ou por efeito bremsstrahlung que se origina da desaceleração forçada do elétron ao se chocar com o alvo, passando praticamente toda sua energia cinética para a radiação eletromagnética. A radiação característica se origina do choque entre os elétrons acelerados e os elétrons de níveis internos dos átomos do alvo. A presença de uma vacância nos níveis internos faz com que o átomo procure se estabilizar realizando um rearranjo na sua configuração eletrônica. A cada rearranjo, um fóton de energia igual à diferença de energia entre os níveis energéticos da transição é emitido (FIGURA 4).

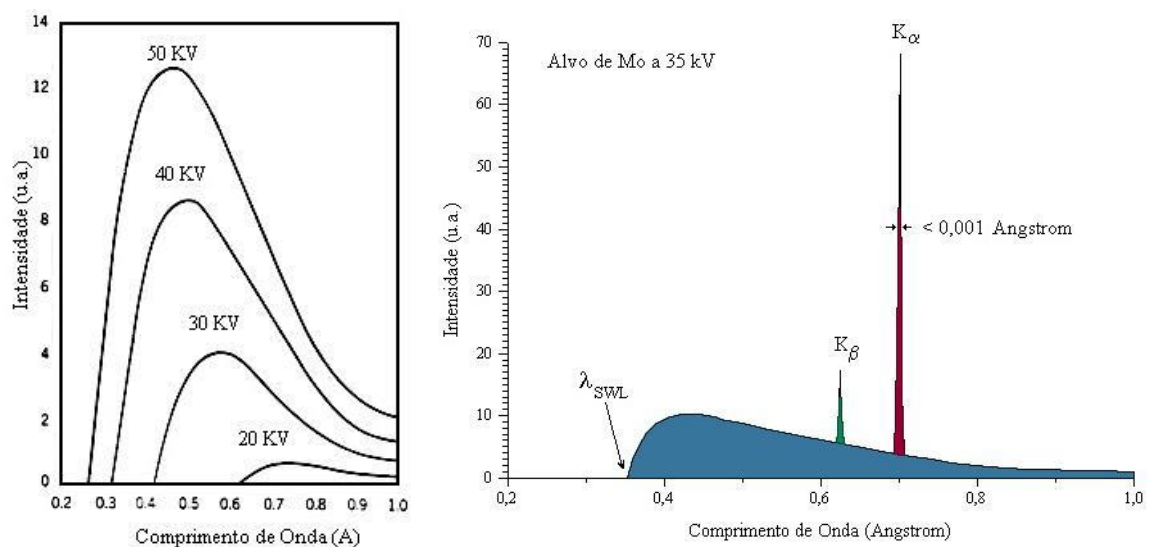


FIGURA 4. Representação dos perfis espectrais para a radiação branca e para a radiação característica.

## 2.3 INTERAÇÃO DOS RAIOS X COM A MATÉRIA

Quando fótons de raios X incidem num material são espalhados coerentemente (Rayleigh e difração) ou incoerentemente (efeito Compton), contudo parte desses fótons podem ter energia suficiente para ressonar com elétrons de níveis internos e acabam promovendo dois fenômenos: fenômeno fotoelétrico e fenômeno Auger (FIGURA 5) (JENKINS, GOULD e GEDCKE, 1995).

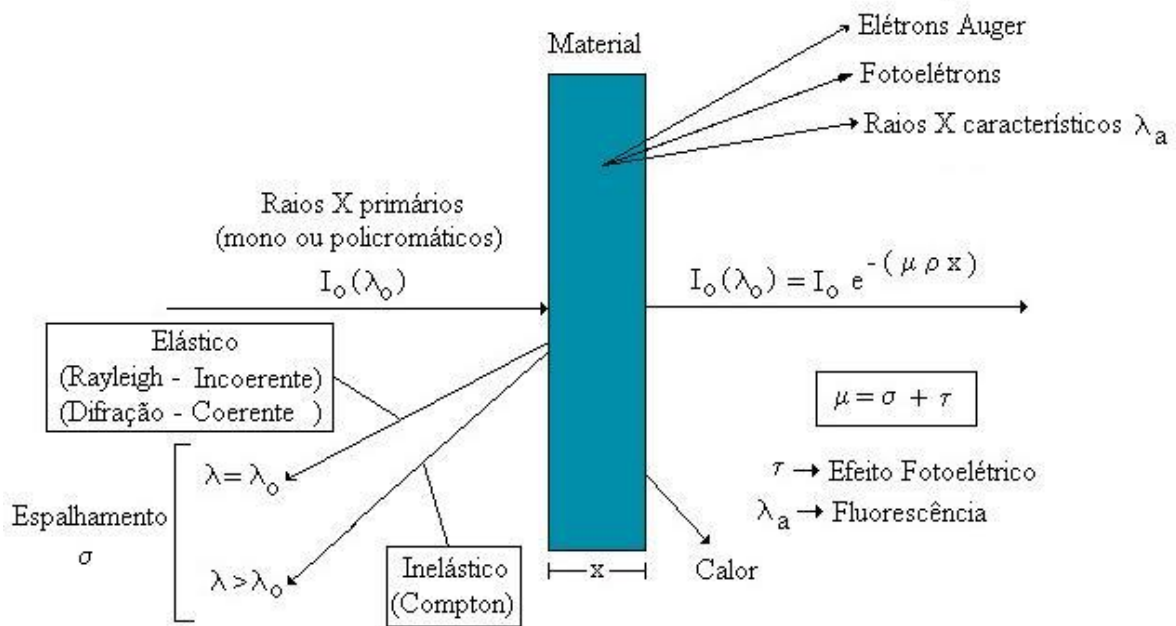


FIGURA 5. Interação dos raios X com a matéria



### 2.3.1 EFEITO COMPTON

O efeito Compton pode ser entendido conforme a FIGURA 6, onde o fóton de raios X se choca com um elétron e troca energia e momentum. Pela análise da FIGURA 6 é possível demonstrar que a diferença em comprimento de onda do fóton incidente com o do fóton espalhado é igual a:

$$\Delta\lambda = \lambda_{inc} - \lambda_0 = 0.024(1 - \cos \psi) \quad (3)$$

A grandeza 0.024 Å corresponde ao comprimento de onda Compton.

Uma visualização do comportamento desse efeito em espalhamentos reais é mostrada na FIGURA 7.

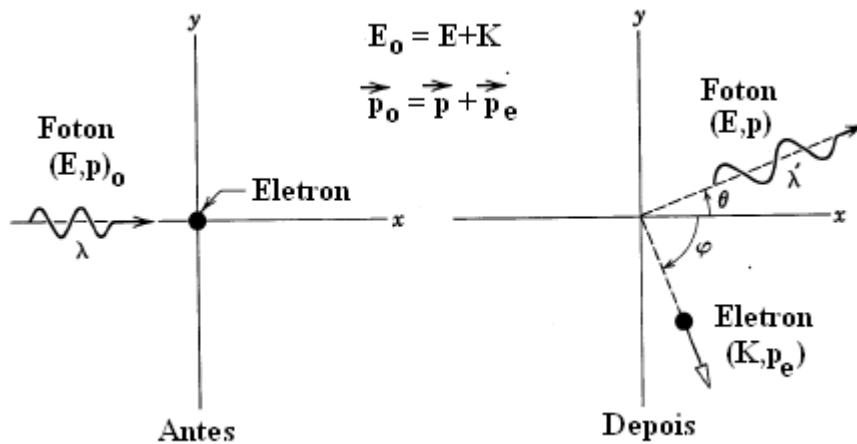


FIGURA 6. Ilustração do efeito Compton.

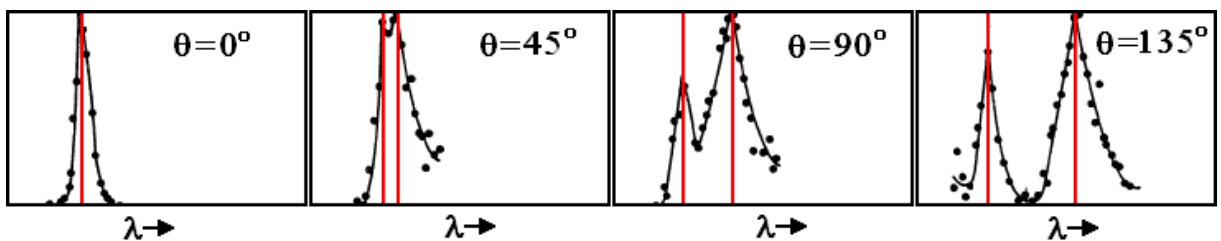


FIGURA 7. Visualização do efeito Compton no espalhamento de raios X num alvo de grafite.

Conforme se observa, na figura 8, espectros de raios X são espalhados em diferentes ângulos por um alvo de grafite, mostrando linhas modificadas mais largas e deslocadas da posição teórica do que a primária. Nestes espectros, nota-se o

desvio do comprimento de onda Compton como uma função do ângulo de espalhamento, quando radiação do molibdênio é espalhada.

### 2.3.2 FENÔMENO DE DIFRAÇÃO

O fenômeno de difração é resultante da interação construtiva de um feixe de raios X com a estrutura ordenada de um material. Esse tipo de estrutura ordenada e organizada é denominada de cristal. Conforme a FIGURA 8 é possível demonstrar a Lei de Bragg, a lei fundamental da difração de raios X em cristais:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

em que  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  a ordem de difração

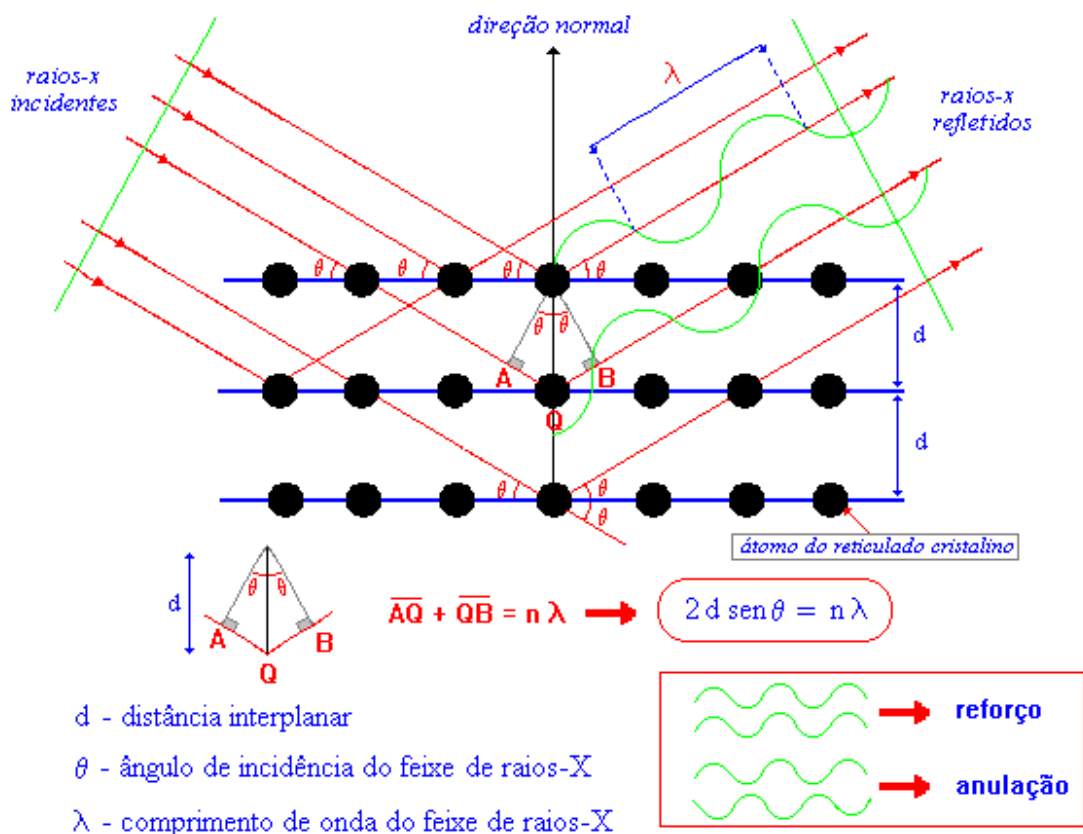


FIGURA 8. Esquema ilustrativo para obtenção da Lei de Bragg.

Para obtenção do fenômeno de difração utilizam-se tubos de raios X similares ao apresentado na introdução, porém com pequenas modificações conforme ilustrado na FIGURA 9, os quais são utilizados em equipamentos denominados difratômetros de raios X (FIGURA 10), onde podemos observar que um feixe de raios X é colimado na direção da amostra e o fenômeno de difração é registrado por um detector (geralmente do tipo cintilador) acoplado ao braço 2theta do equipamento (a direita da FIGURA 10)

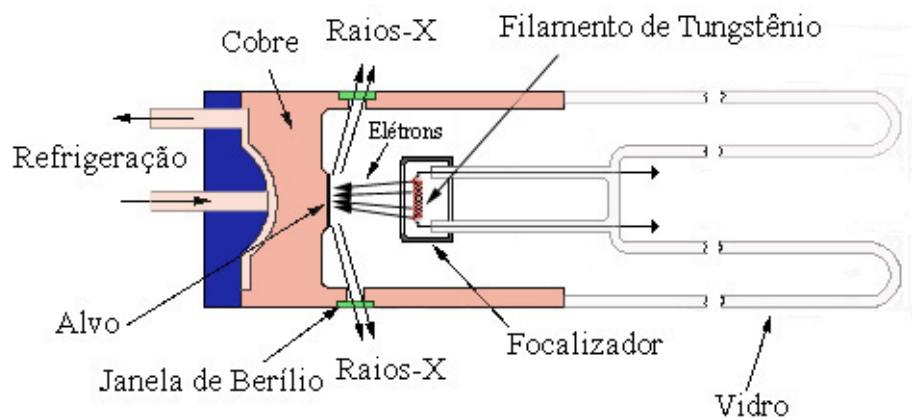


FIGURA 9. Tubo de raios X típico para difratômetros

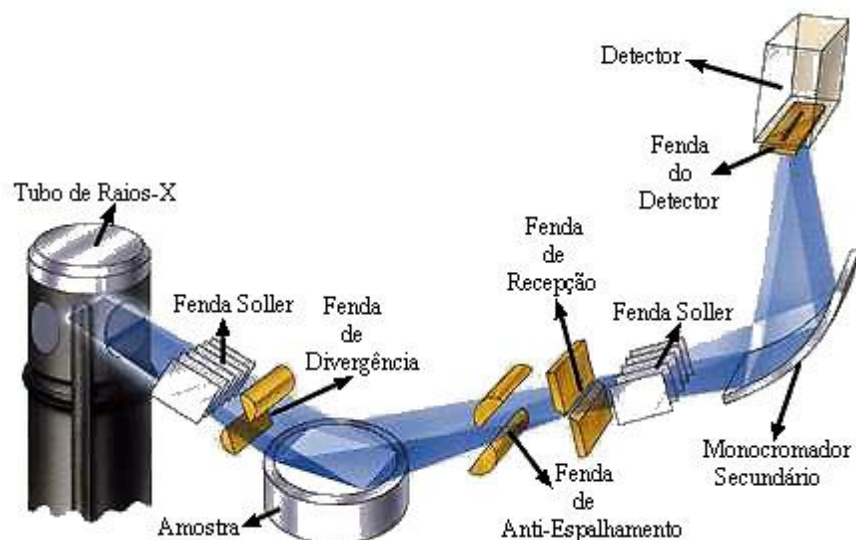


FIGURA 10. Ilustração dos componentes presentes em um difratômetro de raios X.

Na FIGURA 11 temos uma visualização de um típico difratograma de raios X, um registro da intensidade difratada para cada ângulo 2theta de varredura.

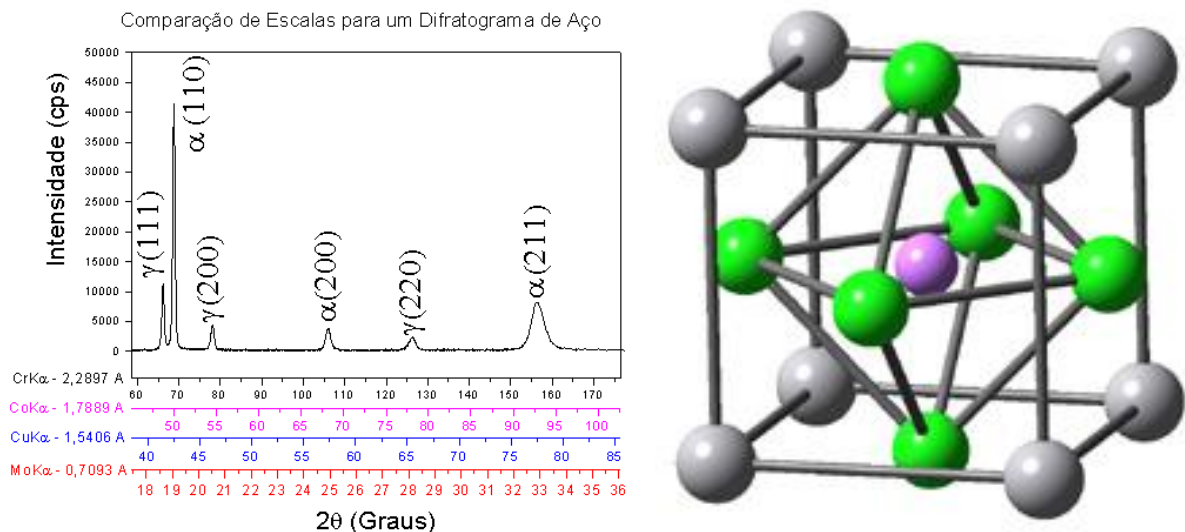


FIGURA 11. Esquerda: difratograma típico de um aço austenítico mostrado em varias escalas 2theta (tubos de raios X de Cr, Co, Cu e Mo). Direita: Estrutura cristalina do ferro.

### 2.3.3 FLUORESCENCIA DE RAIOS X

Nos tópicos anteriores já se comentou acerca do efeito fotoelétrico, ou o efeito responsável pelo fenômeno de fluorescência de raios X. Como já citado, um feixe de raios X ao interagir com uma amostra dá margem a uma série de processos, dentre eles a fluorescência de raios X. Mais precisamente poderíamos dizer que a energia do feixe incidente é distribuída entre os vários processos concorrentes, por exemplo: reflexão direta, efeito de difração, e efeitos de fluorescência (FIGURA 12). Neste trabalho estou interessado particularmente no efeito fluorescente, o qual tem competição com outro efeito, o efeito Auger (FIGURA 13). Para elementos leves, o efeito Auger é predominante, enquanto que para elementos pesados o contrário se verifica (JENKINS, GOULD e GEDCKE, 1995).

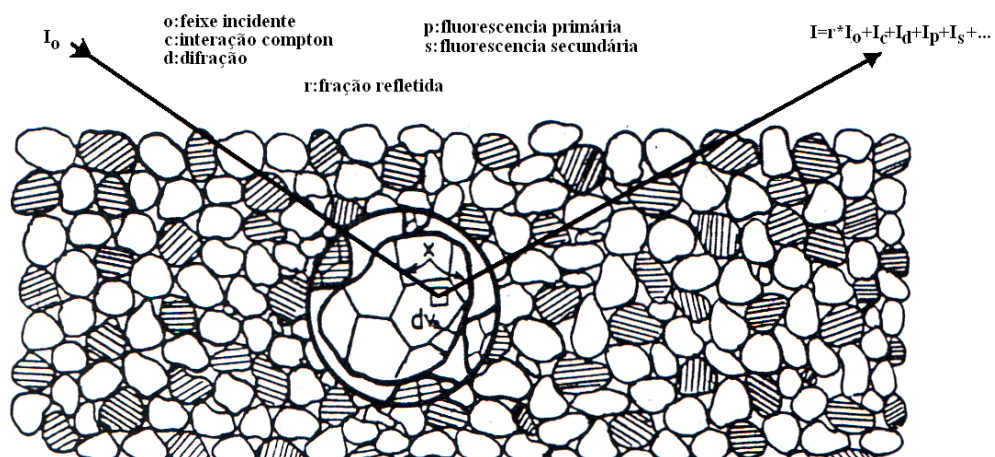


FIGURA 12. Um fóton de raios X distribui sua energia entre vários processos ao interagir com uma amostra.

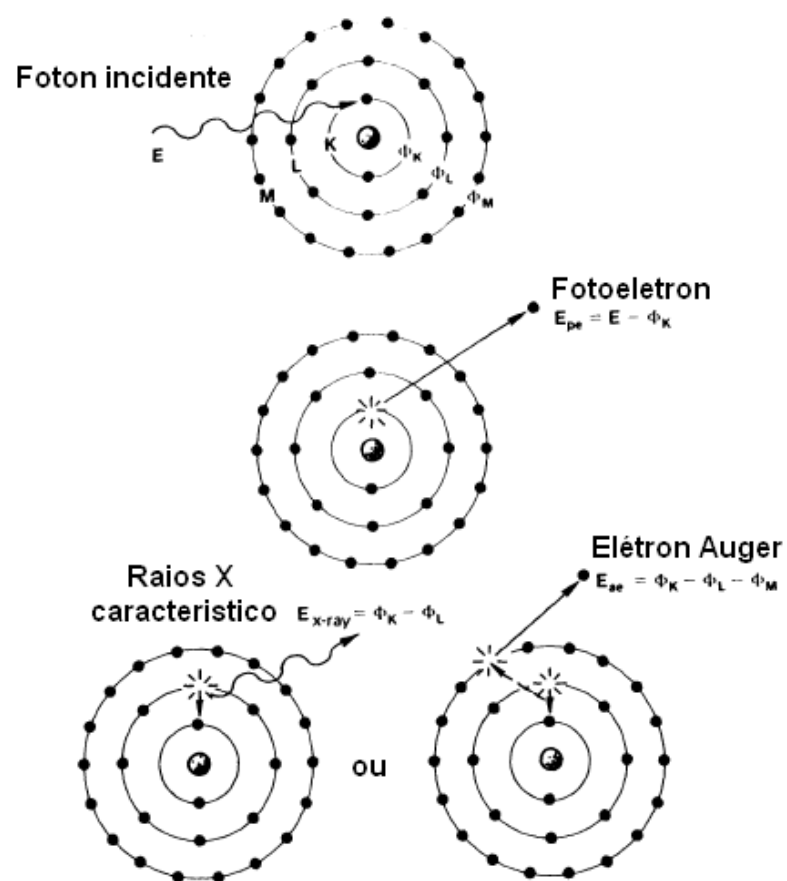


FIGURA 13. Efeito fotoelétrico versus efeito Auger

Para identificar uma linha fluorescente utiliza-se nomenclaturas que visam informar de qual transição eletrônica se trata. Na FIGURA 14 apresenta-se uma correlação entre a nomenclatura usual para FRX (fluorescência de raios X) e o diagrama de níveis energéticos de um átomo. Basicamente, linhas de FRX serão identificadas informando-se o nível onde ocorreu a vacância e a distancia entre esse nível e o nível-subnível do elétron que ocupou essa mesma vacância. Por exemplo ao falarmos da radiação CuK $\alpha$ , estamos nos referindo à ocupação dos orbitais do nível K pelos elétrons provenientes dos orbitais do nível L mais próximos no elemento Cobre. CuK $\beta$  trataria da ocupação pelos orbitais do nível M e assim por diante. Há mais de 5000 linhas de FRX registradas (BEARDEN e AF, 1967).

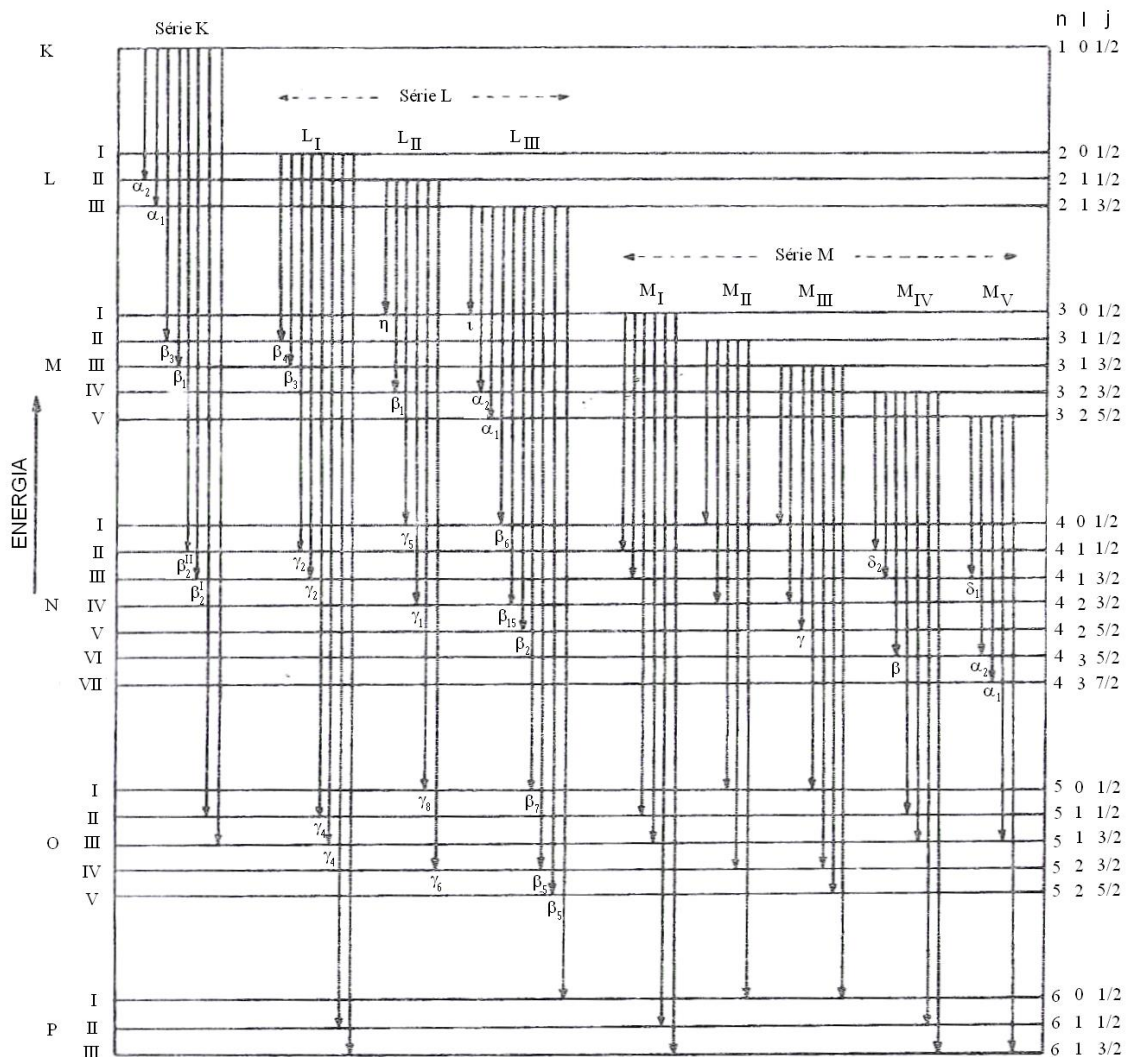


FIGURA 14. Ilustração da nomenclatura usada para identificação de linhas de FRX.



A energia necessária para a remoção completa de um elétron de um determinado subnível eletrônico é denominada por aresta de absorção, ou seja, qualquer processo que transfira energia na aresta de absorção de um elemento é capaz de desencadear o efeito fluorescente (ou fotoelétrico) e ou o efeito Auger.

O resultado mensurável da interação dos raios X com a matéria quando o processo de fluorescência é ativado é visualizado na FIGURA15 abaixo: Nela podemos observar a presença de três tipos de processos: Radiação branca, Radiação característica e espalhamento Compton. Esse é um típico perfil espectral obtido ao analisar-se a emissão de um tubo de raios X numa amostra.

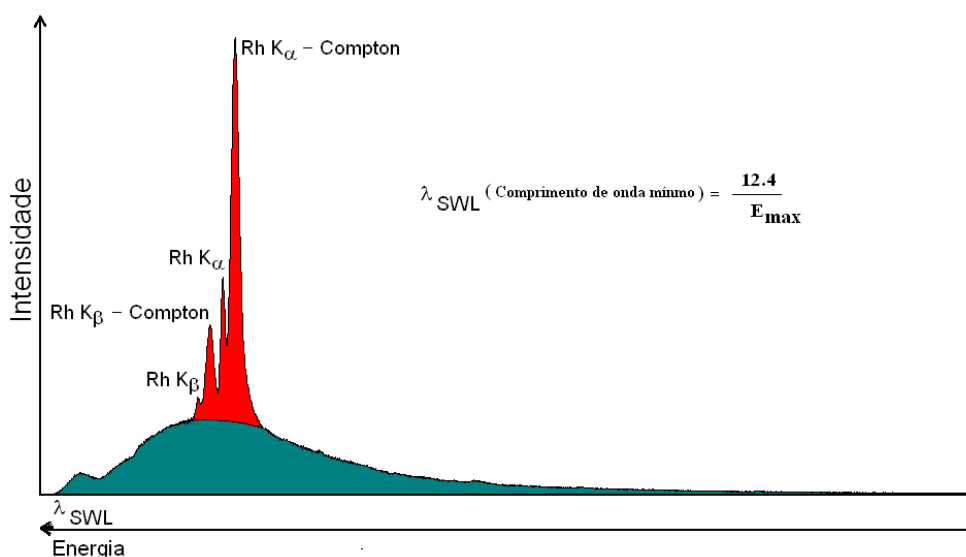


FIGURA15. Perfil espectral de um tubo de raios X usado em FRX

Para uso em FRX, os tubos de raios X (FIGURA 16) são ligeiramente diferentes daqueles apresentados anteriormente. Eles em geral são do tipo “end. window”, ou seja, tem ângulo de saída do perfil espectral em torno de 90 graus, fazendo com que a emissão seja mais eficiente e mais intensa. Esse tipo de tubo é acoplado em equipamentos como esquematizado na **Erro! Fonte de referência não encontrada**.30.

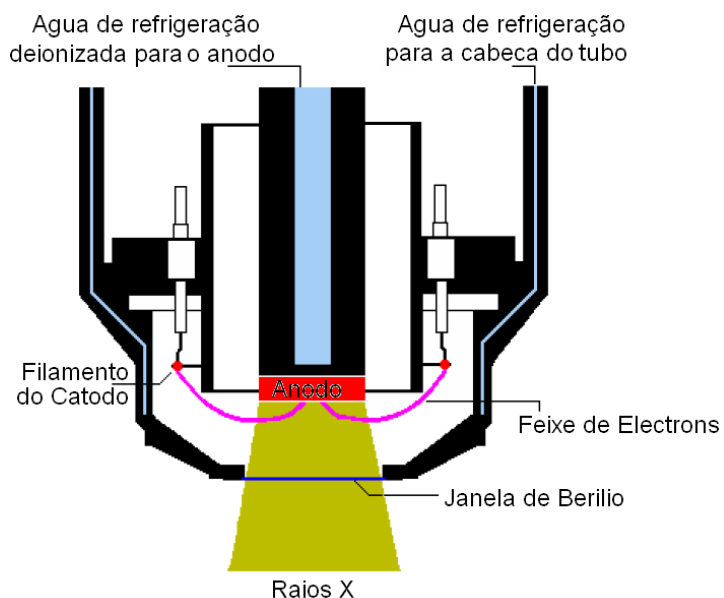


FIGURA 16. Tubo de raios X tipo "end. window" utilizado em equipamento de FRX.

Um espectro típico de fluorescência de raios X de uma amostra contendo vários elementos está representado na FIGURA 8.

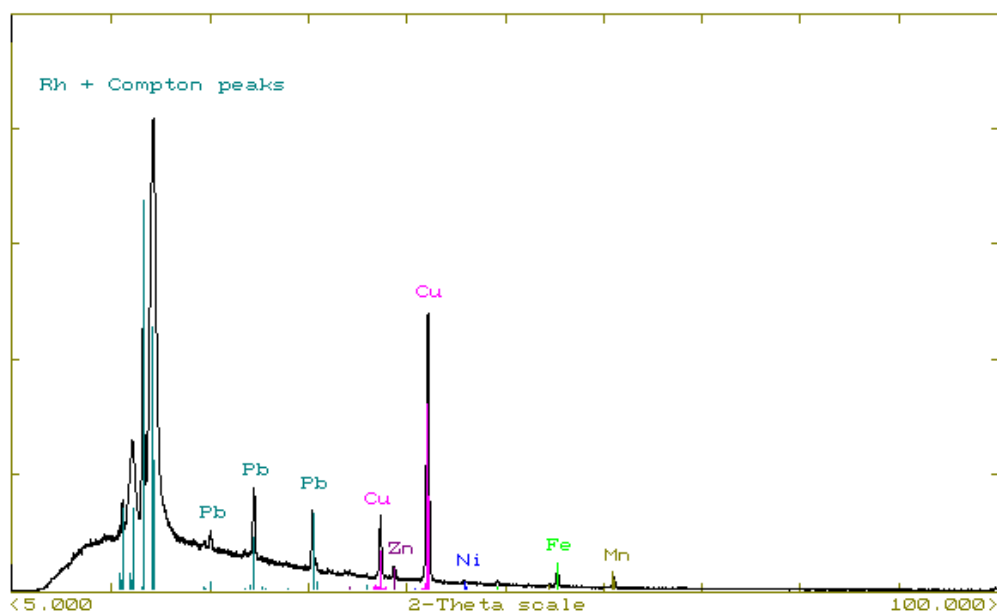


FIGURA 18. Espectro de FRX típico.

Para a técnica de fluorescência de raios X, uma das grandezas mais importantes é o chamado coeficiente de atenuação, que é basicamente um reflexo



da seção de choque efetiva entre elétrons e fótons (AGARWAL, 1979). Essa grandeza para efeitos práticos é definida de forma que na presença de vários componentes (elementos químicos) pode ser expressa como:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda) = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j(\lambda) W_j \quad (5)$$

Onde  $W_j$  representa a fração em massa (ou concentração) do elemento  $j$ .  $\rho_j$  e  $\rho$  representam as densidades do elemento  $j$  e da amostra,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda)$  e  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j(\lambda)$  os coeficientes de absorção de massa da amostra e do elemento  $j$  para raios X de comprimento de onda  $\lambda$ . Esta expressão é de suma importância e será muito utilizado ao longo de todo esse trabalho.

Logo abaixo, na figura 19, está ilustrada uma tabela contendo diversos valores do coeficiente de absorção de massa, para alguns materiais, como função dos comprimentos de onda incidente, dos números de massas e das suas respectivas densidades.

A figura 20 mostra que o coeficiente de absorção do elemento tungstênio aumenta à medida que aumenta o comprimento de onda da radiação incidente; porém quando o valor de  $\lambda$  se iguala ao das arestas de absorção dos subníveis  $L_I$ ,  $L_{II}$  e  $L_{III}$  uma descontinuidade, gerada pela diferença de absorção, antes e após a ejeção de elétrons nestes subníveis, se manifesta em cada um deles.

		B	C	N	O	Al	Si	S	Ti	V	Cr
$\mu$	Mo $\rightarrow$	0.392	0.625	0.916	1.31	5.16	6.44	9.55	24.2	27.5	31.1
	Cu $\rightarrow$	2.39	4.6	7.520	11.5	48.6	60.6	89.1	208.	233.	260.
	Co $\rightarrow$	3.63	7.07	11.600	17.8	74.8	93.3	136.	308.	343.	381.
	Fe $\rightarrow$	4.55	8.9	14.600	22.4	93.9	117.	170.	377.	419	463.
	Cr $\rightarrow$	7.38	14.5	23.900	36.6	152.	189.	272.	571.	684	79.8
$\lambda$ (K $_{abs}$ )		—	—	—	—	7.9511	6.7446	5.0182	2.4973	2.2690	2.0701
A $\rightarrow$		10.81	12.01	14.01	16.00	26.98	28.08	32.06	47.90	50.94	52.00
P $\rightarrow$		2.47	2.27	—	—	2.70	2.33	2.09	4.51	6.09	7.19

		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Nb	Mo	W	Pb
$\mu$	Mo $\rightarrow$	34.7	38.5	42.5	46.6	50.9	55.4	17.1	18.4	99.1	120.
	Cu $\rightarrow$	28.5	308.	313.	45.7	52.9	60.3	153.	162.	172.	232.
	Co $\rightarrow$	414.	52.8	61.1	70.5	81.6	93.	230.	243.	253.	334.
	Fe $\rightarrow$	57.2	66.4	76.8	88.6	103.	117.	284.	300.	308.	402.
	Cr $\rightarrow$	93.	108.	125.	144.	166.	189.	441.	463.	458.	579.
$\lambda$ (K $_{abs}$ )		1.8964	1.7433	1.6081	1.4880	1.3804	1.2833	0.6529	0.6198	0.1784	0.1408
A $\rightarrow$		54.94	55.84	58.93	58.70	63.54	65.38	92.91	95.90	183.80	207.20
P $\rightarrow$		7.47	7.87	8.80	8.91	8.93	7.13	8.58	10.22	19.25	11.34

FIGURA 19. Pequena tabela mostrando o comportamento do coeficiente de atenuação (em massa) para diversos materiais de uso cotidiano e em varias faixas de radiações.

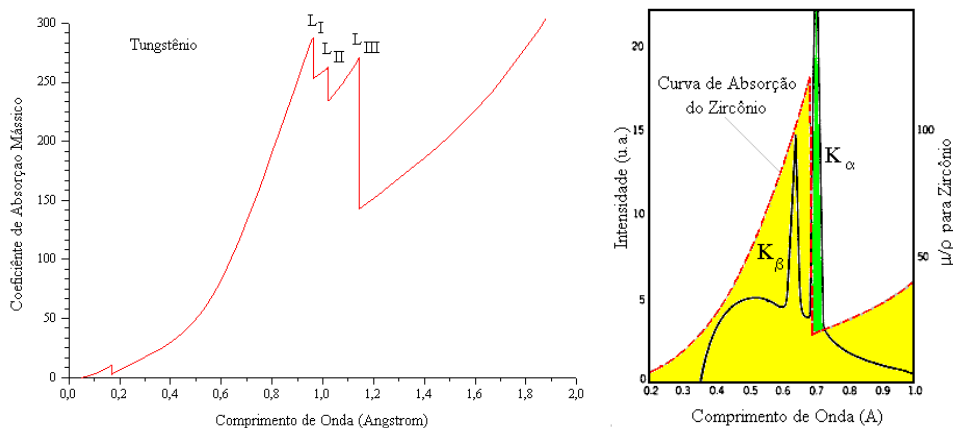


FIGURA 20. Exemplo do efeito de absorção fornecido pelo coeficiente de atenuação mássica de um filtro interposto aos raios X incidentes.

## 2.4 ANÁLISE QUANTITATIVA POR FRX

Através da espectrometria em fluorescência de raios X (FRX), elementos maiores, menores e traço podem ser qualitativamente e quantitativamente determinados em vários tipos de amostras como: metais, ligas, vidros, cimentos, minerais, rochas, minérios, polímeros assim como materiais ambientais e biológicos. Por causa do caráter não destrutivo das medições em fluorescência de raios X, a espectrometria em FRX é bastante empregada em análises de obras de arte,

museus e materiais arqueológicos como: manuscritos, pinturas, ícones , cerâmicas , moedas etc. Além do mais, a espectrometria em FRX é utilizada para a determinação da espessura e composição de vários materiais tais como: semicondutores, eletrônicos e dispositivos de célula solar, etc.; na indústria eletrônica e em outros ramos da tecnologia (SITKO e BEATA, 2011). Na análise quantitativa por FRX, segundo os autores citados, as intensidades fluorescentes medidas são convertidas na concentração dos analitos. Este assunto se torna bastante complexo; uma vez que as intensidades características medidas dependem tanto da concentração do analito, que se almeja analisar, como também das concentrações de todos os elementos presentes na matriz amostral. Dependem ainda do tipo da amostra (sólida, líquida ou amostra porosa etc.), dos métodos de preparação de amostras, da forma e espessura da amostra analisada e das condições de medição como: a configuração geométrica do espectrômetro, superfície irradiada, fluxo e distribuição espectral da radiação do feixe excitante e da eficiência do detector (SITKO e BEATA, 2011).

Na prática, o objetivo central da análise quantitativa por FRX é o de determinar as concentrações dos elementos presentes em amostras, cuja composição se deseja conhecer, a partir das intensidades características medidas (ou raios X fluorescentes emitidos). Neste sentido vários métodos têm sido propostos.

Na figura abaixo temos uma ilustração dos principais métodos e suas subdivisões, utilizados na análise quantitativa em espectrometria por FRX.

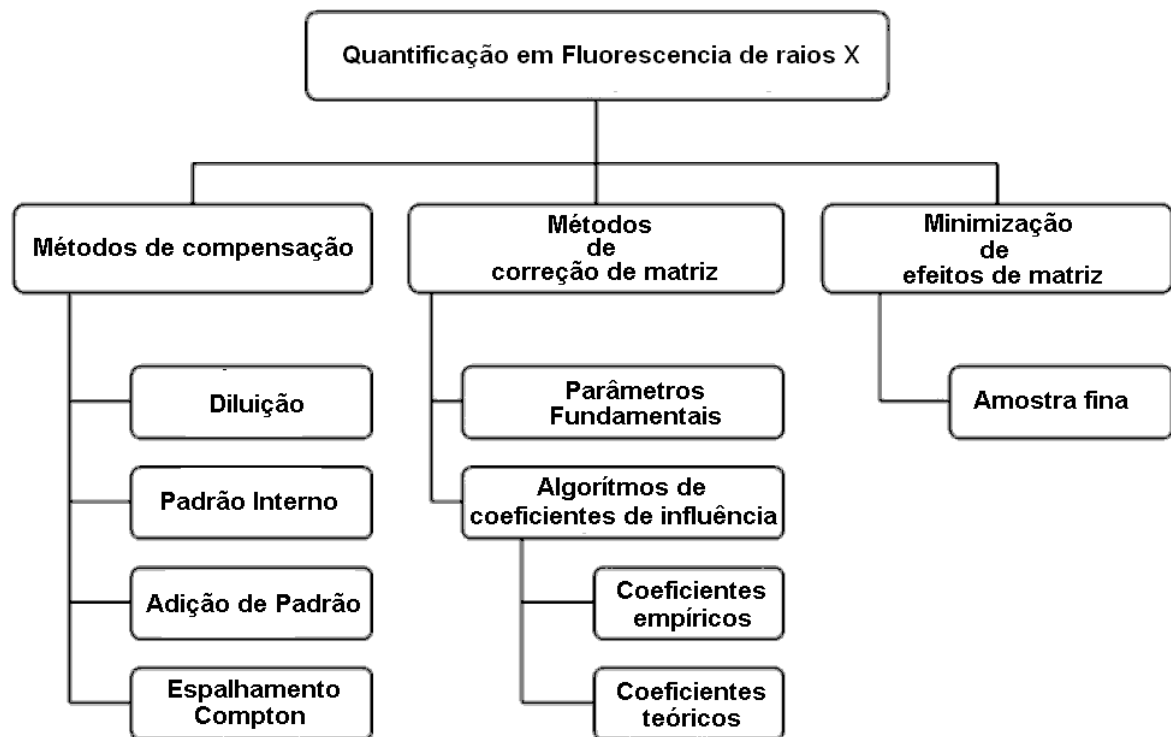


FIGURA 21. Panorama dos métodos de análise quantitativo por FRX.

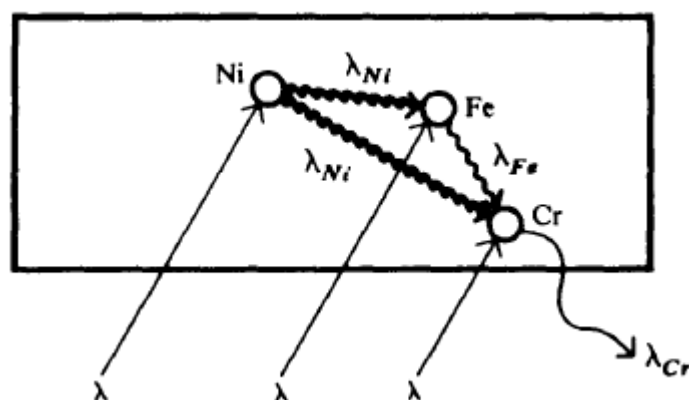


FIGURA 22. Exemplificação do efeito de intensificação (efeito matriz)

Segundo Sitko (SITKO e BEATA, 2011) os métodos de compensação exigem uma preparação especial de amostras e através destes, somente um ou poucos elementos podem ter suas concentrações determinadas. Tais métodos minimizam as variações nos efeitos de matriz, que são decorrentes das variações nas composições amostrais

Os métodos de correção de matriz, que são “O Método de Parâmetros Fundamentais” e o da “Influência Teórica dos Coeficientes”, fundamentais para a correção dos efeitos de intensificação e de absorção de matriz, têm se tornado mais populares na análise quantitativa por FRX do que os métodos de compensação, devido ao crescente desenvolvimento do poder de cálculos dos computadores. Estes métodos matemáticos, fundamentados nas equações desenvolvidas por Jacob Sherman no ano de 1955 (SHERMAN, 1955) e aperfeiçoadas por Shiraiwa T e Fujino.N, em 1966 (SHIRAIWA e FUJINO, 1966), onde estes introduziram nas formulas de Sherman o fator  $\frac{1}{2}$ , como fator de correção para o cálculo das intensidades de fluorescência secundária e o fator de  $\frac{1}{4}$ , para a correção da formula usada no calculo das intensidades de fluorescência terciária. Estas equações relacionam as intensidades características medidas (ou fluorescentes) nos espectrômetros de FRX, com as concentrações (frações de massa.) dos elementos presentes em amostras de composição química conhecida. Devido á presença dos efeitos de intensificação e de absorção de matriz, resultantes de variações nas composições amostrais, a relação entre as intensidades características das linhas espectrais emitidas por cada elemento componente e sua concentração é não linear [10]. Tal aspecto dificulta bastante a análise quantitativa por FRX, uma vez que na prática, ambos os métodos de correção de matriz citados acima, usam processos iterativos (procedimentos numéricos) no cálculo da composição da amostra. Isto decorre do fato de as equações de Sherman não serem inversíveis algebricamente; ou seja, não se pode obter expressões algébricas explícitas, onde as concentrações de uma amostra de composição desconhecida sejam calculadas como função das intensidades características emitidas por seus elementos.

Conforme nos mostra o fluxograma da FIGURA 1 acima, os métodos de correção de matriz são divididos em dois grupos principais. Sejam eles:

1. Algoritmos da Influência dos Coeficientes.
2. Método de Parâmetros Fundamentais

Os Algoritmos da Influência dos Coeficientes são baseados no conceito de influência dos coeficientes proposto por LachanceTraill em 1966.

Segundo (SITKO e BEATA, 2011; ROUSSEAU, 2006; ROUSSEAU e BOIVIN, 1998), a influência dos coeficientes podem ser calculadas teoricamente a partir das equações de Sherman ou através de medidas experimentais; e deste modo os

algoritmos são geralmente classificados, conforme mostra a figura 21, em algoritmos da influência dos coeficientes teóricos e dos coeficientes empíricos. Estes algoritmos, em sua maioria são deduzidos a partir das equações de Sherman e assim como o método de parâmetros fundamentais, cujo estudo e aprofundamento, são os objetivos deste trabalho, buscam por meio de diversas iterações determinarem as concentrações dos elementos presentes numa amostra como função das intensidades características calculadas teoricamente e dos diversos parâmetros fundamentais (coeficientes de absorção de massa, rendimento fluorescentes e fator salto de absorção (Jump)) e instrumentais como a distribuição espectral do tubo de raios X.

#### **2.4.1 INTENSIDADE DOS RAIOS X PRIMÁRIOS**

As intensidades fluorescentes correspondem justamente aos raios X característicos que são emitidos a partir de determinado elemento  $i$  (analito) da matriz amostral, excitado por raios X proveniente de um alvo de um tubo de raios X (fonte primária). Conforme explicado anteriormente, esse raio X ao incidir sobre um elemento da amostra com energia superior à de sua aresta de absorção, provoca neste, transições eletrônicas nos níveis mais internos (geralmente K, L e M), ocasionadas pela produção de vacâncias nestes níveis, resultando assim na emissão de radiação característica (fenômeno da fluorescência de raios X). Se os raios X característicos forem emitidos por elemento  $i$  excitado pelo raio X proveniente diretamente do tubo, então os raios X são ditos primários.

Na derivação de fórmulas teóricas para o cálculo das intensidades fluorescentes, geralmente se assume que a radiação atinge em algum ângulo incidente  $\Phi$  com a superfície, uma amostra plana, densa e homogênea, e que a radiação característica saia em algum ângulo  $\psi$ , como mostrado no esquema da figura abaixo adaptada de [6].

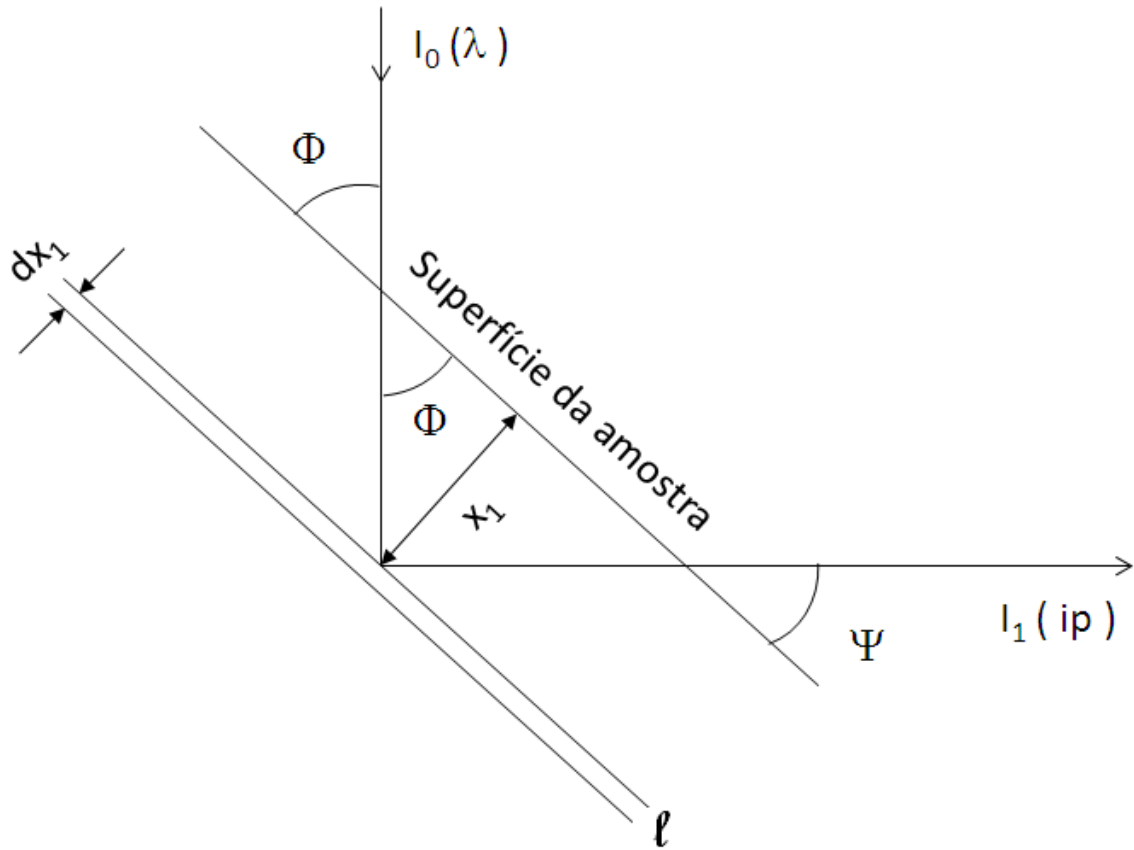


FIGURA 23. Esquema para dedução das intensidades primárias em FRX

Segundo o esquema acima, os raios X incidentes ao penetrarem na amostra sofrem atenuação, devido á absorção parcial pelos átomos do meio, de tal modo que a fração dos raios X que atingem a fatia L de espessura  $dx_1$  situada à profundidade  $x_1$  é:

$$I_0(\lambda) \exp\left(\frac{-\mu(\lambda) \cdot x_1}{\sin \phi}\right) \quad (6)$$

onde  $I_0(\lambda)$  é a distribuição espectral proveniente da fonte primária (tubo de raios X), coeficiente de absorção de massa no comprimento de onda  $\lambda$ ,  $x_1$  distância que o feixe percorre no interior da amostra até excitar alguém e  $\phi$  é o ângulo que o feixe incidente  $I_0(\lambda)$  faz com a superfície da amostra.

Ao sofrer interação com a fração do feixe de raios X incidentes, algum elemento presente em um volume unitário da fatia L e que tenha aresta de absorção

para o nível K inferior à energia do feixe, é excitado e passa a emitir raios X fluorescentes cuja intensidade é dada pela fórmula abaixo.

$$\rho \cdot Q_{ip}(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-\mu(\lambda) \cdot x_1}{\sin \phi}\right) \quad (7)$$

onde  $\rho$  é a densidade da amostra e o fator

$$Q_{ip}(\lambda) = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i(\lambda) W_i \cdot k_i \cdot \omega_i \cdot R_p^i \quad (8)$$

é a probabilidade de emissão dos raios X fluorescentes; isto é das p-linhas do elemento i.

Ao saírem da amostra estes raios X sofrem nova atenuação com fator atenuante de  $\exp\{-\mu(ip) \cdot z / \sin \psi\}$ . Considerando que a amostra tenha espessura infinita, teremos que a intensidade dos raios X fluorescentes primários será dada pela expressão seguinte,

$$\exp\left(\frac{-\mu(ip) \cdot x_1}{\sin \psi}\right) \quad (9)$$

Portanto, como resultado, para se obter a intensidade total primaria, basta realizar a integração nos limites especificados, ou seja:

$$I_1(ip) = \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \int_{x_1=0}^{\infty} I_0(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-\mu(\lambda) \cdot x_1}{\sin \phi}\right) \cdot \rho Q_{ip}(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-\mu(ip) \cdot x_1}{\sin \psi}\right) \cdot \frac{d x_1}{\sin \psi} \cdot d\lambda \quad (10)$$

onde  $\lambda_m$  representa o comprimento de onda mínimo dos raios X contínuo incidente (comprimento de onda mínimo da radiação branca proveniente dos átomos de um alvo do tubo de raios X).



$\lambda_e^i$  é o comprimento de onda da aresta de absorção do elemento  $i$ .

A faixa de comprimentos de onda que vai de  $\lambda_m$  a  $\lambda_e^i$  representa justamente à faixa das energias mínimas necessárias para a produção do espectro de emissão dos elementos da amostra; ou seja, a intensidade primaria total fica expressa pela expressão abaixo:

$$I_1(ip) = \frac{1}{\sin \psi} \cdot \int_{\lambda_m}^{\lambda_e^i} \frac{Q_{ip}(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{\frac{1}{\sin \phi} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)(\lambda) + \frac{1}{\sin \psi} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)(ip)} d\lambda \quad (11)$$

Na seção 2.4.2, logo abaixo, falaremos sobre a fluorescência secundária, que ocorre justamente quando um elemento da amostra ao ser excitado pela fonte primária emite raios X fluorescentes(característicos), cuja intensidade pode ser obtida por meio da equação (11) acima, com energia suficiente para excitar um outro elemento integrante da amostra. Este elemento passa então a emitir raios-X fluorescente secundário. As equações para explicar a fluorescência terciária serão omitidas neste trabalho devido ao grau de complexidade das mesmas e pelo fato da fluorescência terciária compor em média, apenas 5% da radiação fluorescente emitida pela amostra. Para maiores informações consulte o artigo de SHIRAIWA, T.; FUJINO (1966).

## 2.4.2 INTENSIDADE DOS RAIOS X SECUNDÁRIOS (MATRIZ)

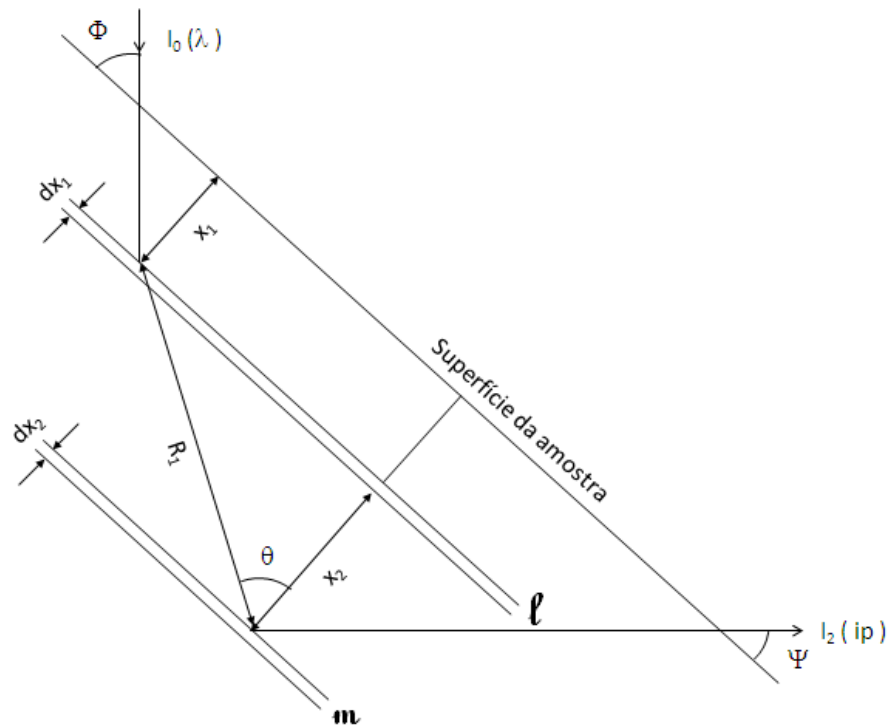


FIGURA 24. Esquema para dedução das intensidades secundárias em FRX

O esquema da FIGURA 4 mostra uma amostra sendo irradiada por raios X vindos de um tubo de raios X. Nele, os raios X emitidos a partir da fatia L (intensidade fluorescente primária) atinge a fatia M de espessura  $dx_2$ , situado à profundidade  $x_2$ , excitando o elemento  $i$ . A intensidade dos raios X fluorescentes secundários que saem da amostra podem ser igualmente determinados seguindo-se os passos apresentados no tópico anterior.

Considerando agora ambas as interações podemos escrever:

$$I_2(ip) = \sum_{jq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{x_1=0}^{\infty} \int_{x_2=0}^{\infty} I_0(\lambda) \cdot \exp\left(\frac{-\mu(\lambda) \cdot x_1}{\sin \phi}\right) \cdot \rho \cdot Q_{jq}(\lambda) \cdot \exp(-\mu(jq) \cdot R_1) \cdot \frac{2\pi r_1}{4\pi R_1^2} \cdot d r_1 \cdot d x_1 \cdot d x_2 \quad (12)$$

onde  $R_1$  é o comprimento do caminho que os raios X percorrem desde a seção L até a m; a expressão  $\exp\{-\mu(jq) \cdot R_1\}$  representa a atenuação que os raios X

fluorescentes primários sofrem ao longo do caminho  $R_1$ , o termo  $\frac{1}{4\pi R_1^2}$  é introduzido pela divergência dos raios X fluorescentes primários sobre todo ângulo sólido.

Portanto, as equações para o cálculo de  $I_2(ip)eI_1(ip)$  constituem a base da maior parte dos métodos matemáticos para a correção dos efeitos de matriz, em especial do método da influência dos coeficientes fundamentais, e do algoritmo fundamental de Rousseau (ROUSSEAU e BOIVIN, 1998), cuja aplicação na determinação da composição de uma amostra e correção dos efeitos de matriz (absorção e intensificação) darei ênfase neste trabalho.

Finalmente a expressão para a intensidade fluorescente secundária é dada por:

$$I_2(ip) = \frac{1}{2 \cdot \sin \psi} \sum_{jq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \frac{Q_{jq}(\lambda) \cdot Q_{ip}(jq) \cdot I_0(\lambda)}{\frac{1}{\sin \phi} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)(\lambda) + \frac{1}{\sin \psi} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)(ip)} \left[ \frac{\frac{\sin \phi}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(\lambda)} \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{\sin \phi} \cdot \frac{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(\lambda)}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(jq)} \right) + \frac{\sin \psi}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(ip)} \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{\sin \psi} \cdot \frac{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(ip)}{\left( \frac{\mu}{\rho} \right)(jq)} \right)} \right] \quad (13)$$

### 2.4.3 MÉTODO DE PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

É um método matemático de correção de matriz que relaciona as intensidades fluorescentes medidas com as frações de massa dos elementos; em outras palavras tal método consiste em se resolver um conjunto de equações para o cálculo das intensidades fluorescentes como função das frações de massa dos elementos amostrais; dos parâmetros geométricos, tal como a distribuição espectral do feixe excitante, envolvidos e dos parâmetros fundamentais tidos como elementos chaves do método (SHERMAN, 1955). Os parâmetros fundamentais anexados ao método e tidos geralmente como fundamentais para a correção dos efeitos de matriz são: Os coeficientes de absorção fotoelétrica e de massa, a razão salto (Jump) de absorção e rendimento fluorescentes. Os efeitos de matriz dependem das

concentrações elementares e, portanto, as equações envolvidas no modelo da aproximação de parâmetros fundamentais têm de ser resolvidas por processos iterativos (CHRISTENSEN e PIND, 1981).

Na derivação de expressões teóricas para o cálculo das intensidades dos raios X característicos, o MPF (método dos parâmetros fundamentais) apenas assume que a amostra é homogênea, apresenta espessura infinita e tem uma superfície razoavelmente plana. Considerando-se o feixe excitante como sendo de natureza policromática (raios X contínuo proveniente de um tubo de raios X), Shiraiwa and Fujino , 1966, derivaram fórmulas para o cálculo das intensidades de fluorescência primária, secundária e terciária . Com o intuito de confirmar seus resultados teóricos, realizaram cálculos utilizando as fórmulas por eles derivadas e experimentos para ligas binárias de Ni-Fe e Fe-Cr. Para conhecer também a magnitude relativa dos raios X fluorescentes primários secundários e terciários; eles realizaram cálculos para algumas ligas de Ni-Fe-Cr. Nos cálculos levaram também em conta a distribuição de intensidade contínua dos raios X excitante. Como resultados, de seus cálculos e experimentos concluíram que os resultados teóricos e experimentais concordam muito bem, e que, portanto a estimativa teórica da intensidade dos raios X fluorescentes emitidos a partir de amostras de várias composições é possível. Avaliaram também em sua teoria os efeitos de matriz, absorção e intensificação, e confirmaram ainda que os raios X fluorescentes secundários eram significantes e assim não podiam ser negligenciados nos cálculos [6].

Atualmente a aplicação do MPF envolve duas etapas fundamentais: a calibração e a quantificação propriamente dita. Na etapa de calibração, a equação de MPF, é utilizada para previsão da intensidade das linhas característica do padrão de calibração. Estes cálculos são desenvolvidos especificamente para o espectrômetro em que as medidas estão sendo realizadas, uma vez que a equação de MPF considera aspectos de geometria, fonte e condições instrumentais. As intensidades teóricas calculadas são relacionadas com as intensidades medidas, sendo que as intensidades medidas são corrigidas para cada Linha característica.

Na etapa da quantificação, estima-se primeiramente uma composição aproximada da amostra, o que geralmente é conseguido considerando-se a intensidade relativa das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente

na matriz e estimando que a intensidade total emitida corresponde a uma composição de 100% ou qualquer outra próxima deste valor se os constituintes secundários forem ignorados (CRISS e BIRKS, 1968). Através da equação citada, um programa calcula as intensidades que deveriam ser observadas para a composição assumida, comparando-as com os valores medidos, faz o ajuste da composição estimada e calcula o novo conjunto de intensidades esperadas. Tal processo de iteração é continuamente repetido até que a suposta composição dê um conjunto de valores para as intensidades dos raios X calculadas, muito próximo dos valores medidos, dentro de uma pequena margem de erro. Deste modo a composição aceita é aquela que contém o último conjunto de valores que mais se aproximam das intensidades medidas.

Através de um rearranjo conveniente das equações (11) e (13) (equações de Sherman na formulação de Fujino), sabendo-se que a intensidade total é a soma das intensidades primárias e secundárias, demonstra-se que:

$$I_i(\lambda_i) = g_i \cdot C_i \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \cdot \mu_i(\lambda)}{\mu_s'(\lambda) + \mu_s''(\lambda_i)} \cdot \left[ 1 + \sum_j C_j \cdot \delta_{ij}(\lambda) \right] \cdot d\lambda \quad (14)$$

$$\mu_s'(\lambda) = \frac{1}{\sin \phi} \cdot \sum_n C_n \cdot \mu_n(\lambda) \quad (15)$$

$$\mu_s''(\lambda) = \frac{1}{\sin \psi} \cdot \sum_n C_n \cdot \mu_n(\lambda) \quad (16)$$

$$\delta_{ij} = \frac{1}{2} \cdot D_j(\lambda) \cdot D_i(\lambda_j) \cdot k_j \cdot \mu_j(\lambda) \cdot \frac{\mu_j(\lambda_j)}{\mu_i(\lambda)} \cdot P_{ij}(\lambda) \quad (17)$$

$$k_j = \frac{r_j^{-1}}{r_j} \cdot \omega_j \cdot p_j \quad (18)$$

$$P_{ij} = \frac{1}{\mu_s'(\lambda)} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\mu_s'(\lambda)}{\mu_s'(\lambda_j)} \right) + \frac{1}{\mu_s''(\lambda_i)} \cdot \ln \left( 1 + \frac{\mu_s''(\lambda_i)}{\mu_s''(\lambda_i)} \right) \quad (19)$$

Onde C representa a concentração de um elemento (o mesmo que o W de Fujino),  $\mu_s$  o coeficiente de atenuação mássica da amostra,  $\Psi$  e  $\Phi$ , os ângulos de entrada e saída da amostra com respeito ao feixe de raios X, D é uma grandeza igual 1 sempre que a linha do elemento esteja dentro da faixa de energia de sua aresta de absorção e  $k_j$  é o fator de excitação da linha j do elemento.

Especificamente o  $k_j$  é o termo mais importante pois se trata do produto de três probabilidades, da probabilidade de que a linha exista  $p_j$ , da probabilidade de ocorrer efeito fotoelétrico ao invés de efeito Auger  $\omega_j$  e da probabilidade de salto (fator Jump)  $r_j$ . Basicamente o MPF tem esse nome devido ao fato de tratar diretamente dessas grandezas, ora conhecidas como Parâmetros fundamentais.

Devido à necessidade de se conhecer o perfil espectral, é consenso atualmente que a melhor metodologia é uma aproximação semi-empírica desse perfil, onde alguns parâmetros podem ser ajustados ao perfil espectral experimental do tubo de raios X e utilizado diretamente nos cálculos. A expressão mais aceita é uma expressão baseada na lei de Kramers modificada (BROLL, 1986; PELLA, FENG e SMALL, 1985)

$$N(\lambda) \propto \left( \frac{\lambda}{\lambda_0} - 1 \right)^q \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \exp \left( -Q \mu_{alvo}^n(\lambda) \right) \cdot \exp \left( -\mu_{janela}(\lambda) \cdot \rho_{janela} \cdot d_{janela} \right) \quad (20)$$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo está organizado de forma a apresentar as características das amostras analisadas e da descrição da metodologia utilizada, uma adequação a um programa de computador previamente existente.

#### 3.1 AMOSTRAS PADRÃO

Nas figuras 25 a 28 são apresentadas fotografias das amostras padrão de monitoramento, BR SQ1N, SQ2NN, SQ3N e STG 2, do espectrômetro de FRX modelo S4 PIONNER da Bruker-AXS (2010); bem como tabelas anexas contendo a composição percentual das frações de massa de cada uma delas



#### BR SQ1N

Glass monitor standard (SUS setting up standard)  
for XRF-spectrometers  
Glas-Einstellprobe für RFA-Spektrometer

Approximate composition in mass % / Richtzusammensetzung in Gewichts %

SiO <sub>2</sub>	29.50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.00
MgO	4.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.00
K <sub>2</sub> O	12.00
TiO <sub>2</sub>	4.00
MnO	5.00
ZnO	5.00
SrO	1.00
MoO <sub>3</sub>	2.00
SnO <sub>2</sub>	1.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
BaO	3.00
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.00

FIGURA 25. Visual da amostra BRSQ1N e da composição informada pelo fabricante



### BR SQ2NN

Glass monitor standard (SUS setting up standard)  
for XRF-spectrometers  
Glas-Einstellprobe für RFA-Spektrometer

Approximate composition in mass % / Richtzusammensetzung in Gewichts %

SiO <sub>2</sub>	3.55
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.00
Na <sub>2</sub> O	8.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.00
CaO	6.00
CoO	1.60
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.85
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.00
PbO	4.00

10

FIGURA 26. Visual da amostra BRSQ2NN e da composição informada pelo fabricante





# **BR SQ3N**

Glass monitor standard (SUS setting up standard)  
for XRF-spectrometers  
Glas-Einstellprobe für RFA-Spektrometer

Approximate composition in mass % / Richtzusammensetzung in Gewichts %

SiO <sub>2</sub>	63.15
F	5.00
Na <sub>2</sub> O	0.05
MgO	8.00
K <sub>2</sub> O	14.00
CaO	3.00
MnO	2.00
CuO	2.00
ZrO <sub>2</sub>	1.00
CdO	1.00
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80

FIGURA 27. Visual da amostra BRSQ3N e da composição informada pelo fabricante



### BR STG2

Glass monitor standard (SUS setting up standard)  
for XRF-spectrometers  
Glas-Einstellprobe für RFA-Spektrometer

Test sample for quick instrument check with reduced programme  
for Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sr + Sb

Testprobe für schnelle Geräteüberprüfung mit reduziertem Programm  
für Na, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sr + Sb

Approximate composition in mass % / Richtzusammensetzung in Gewichts %

SiO <sub>2</sub>	69.8
Na <sub>2</sub> O	15.1
MgO	(0.05)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.1
SO <sub>3</sub>	0.8
Cl	0.35
K <sub>2</sub> O	5.1
CaO	5.1
TiO <sub>2</sub>	(0.04)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(0.06)
SrO	1.9
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55

FIGURA 18. Visual da amostra BRSTG2 e da composição informada pelo fabricante

### 3.2 EQUIPAMENTO

O equipamento de medida utilizado foi um espectrômetro de FRX da Bruker-AXS modelo S4PIONNER, configurado com tubo de alvo de Ródio (Rh) tipo “end. window” com janela de saída de Berílio (Be) de 75 microns. O equipamento trabalhou com mascara de 34mm, sistema de 8 filtros, 2 possibilidades de colimadores (0.23 e 0.46 graus) e 4 cristais monocromadores para separação das linhas fluorescentes (LiF200, PET, XS-55 e Ge). Também estavam disponíveis dois tipos de detectores de radiação, um tipo cintilador (NaI(Tl+)) e um tipo proporcional (gás de arraste P4). As amostras foram submetidas ao perfil espectral dos raios X incidentes, do tubo, nas condições abaixo descritas:



FIGURA 29. Visual do equipamento S4Pioneer (BRUKER-AXS, 2010)

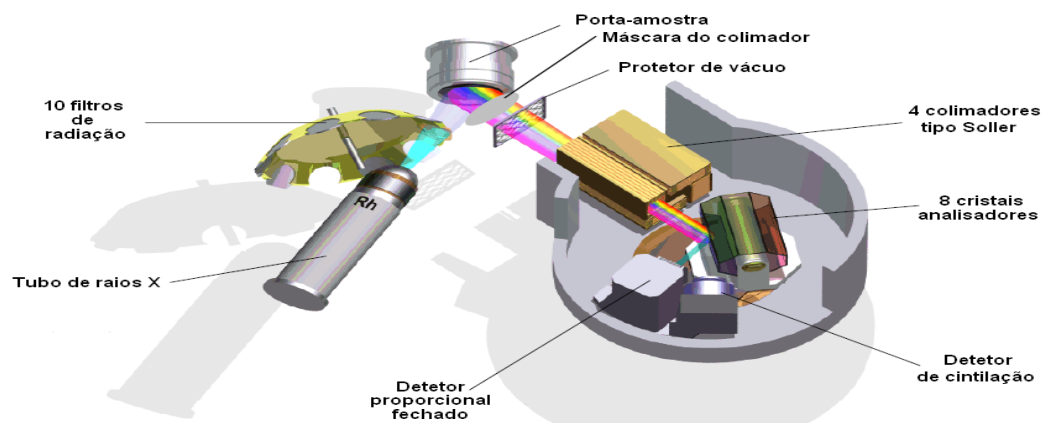


FIGURA 30. Esquema detalhado da geometria do espectrômetro S4Pioneer (BRUKER-AXS, 2010)

A seguir, logo abaixo, é apresentada em uma tabela, uma lista dos principais cristais analisadores. Nas linhas em destaque (faixas amarelas), encontram-se os 04 principais cristais monocromadores utilizados pelo espectrômetro de FRX S4PIONNER na separação das linhas espectrais.

TABELA 1 Lista dos principais cristais analisadores.

Cristal	2d(nm)	Observações
LiF420	0.1801	Média Intensidade
LiF220	0.2848	Boa Intensidade
LiF200	0.4026	Alta sensibilidade, boa resolução
Si (Si111)	0.6271	-
Ge (Ge111)	0.6532	Ausência de reflexões de 2a ordem, recomendado para P
InSb (InSb111)	0.7480	Recomendado para Si, muito boa resolução, alta sensibilidade
PET (PET002)	0.8752	Recomendado para elementos leves (até Z=13)
AdP (AdP101)	1.0648	Recomendado Magnésio, muito boa resolução
TpB	1.1248	-
TIAP (TIAP200)	2.5760	Recomendado para elementos leves
KAP	2.6630	-
XS-CEM	2.8000	-
XS-55 (OVO55)	5.5000	Recomendado para Na, F e O
PbSt	10.0400	-
XS-100 (OVO100)	10.0000	-
XS-N (OVO-N)	11.0000	-
XS-C (OVO-C)	12.0000	Excelente para análise de Carbono

XS-160	16.0000	-
XS-B (OVO-B)	19.0000	Especial para análise de Boro

### 3.3 SOFTWARE DE ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO

Para a realização das análises, adaptou-se um programa de computador IILFRX1.0, baseado num pacote de rotinas previamente existentes (MACHADO, 2006). Esse programa tem por objetivo inicial permitir um ambiente de identificação de elementos químicos utilizando dados de fluorescência de raios X. Basicamente o programa lê arquivos de dados de FRX, transporta-os para uma visualização em tela, permitindo ao usuário a identificação das linhas fluorescentes por meio de diversas ferramentas. A seguir faz-se uma apresentação do mesmo, mostrando em maiores detalhes as principais telas com seus respectivos comandos e interfaces. Logo abaixo está a tela principal do IILFRX1.0, onde se encontram os principais comandos utilizados. Dentre estes destacam-se o comando usado na quantificação dos dados (quantification screen) e aquele utilizado como auxílio na identificação das linhas fluorescentes dos elementos emissores (Periodic Table).

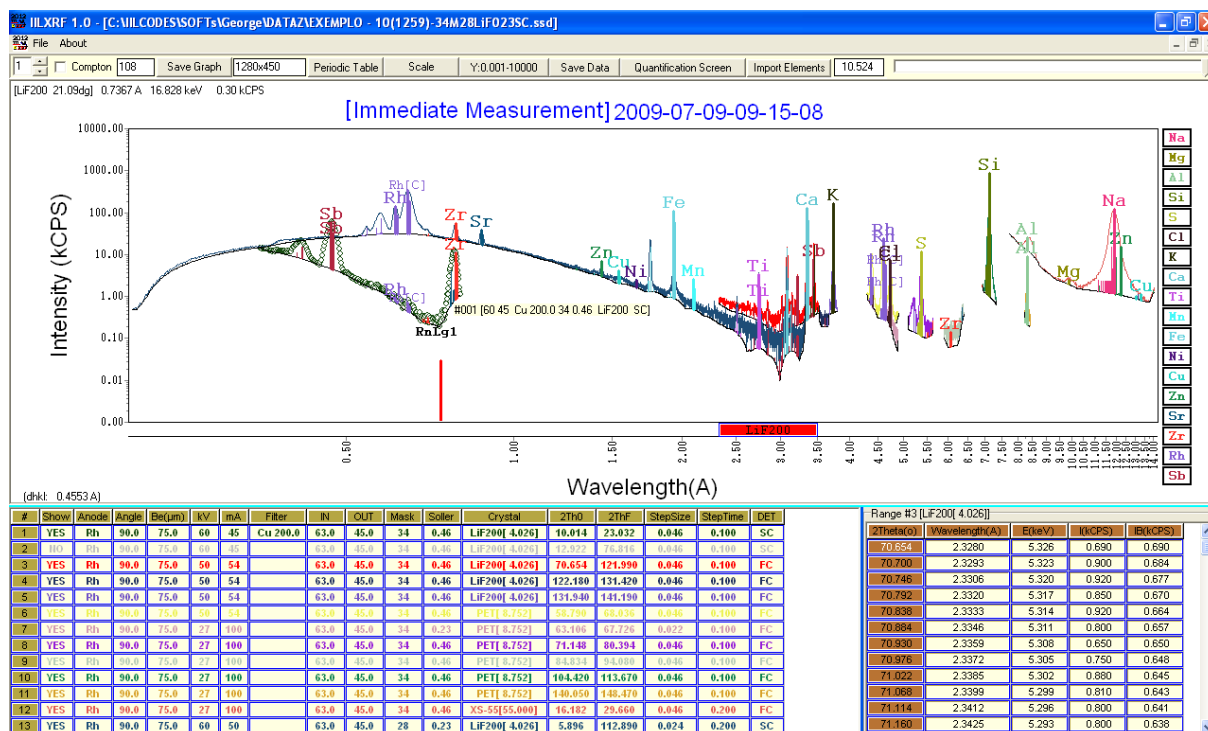


FIGURA 31. Tela principal do programa IILFRX1.0

Os nomes exatos dos principais comandos que compõem a tela principal, se encontram na figura 32.

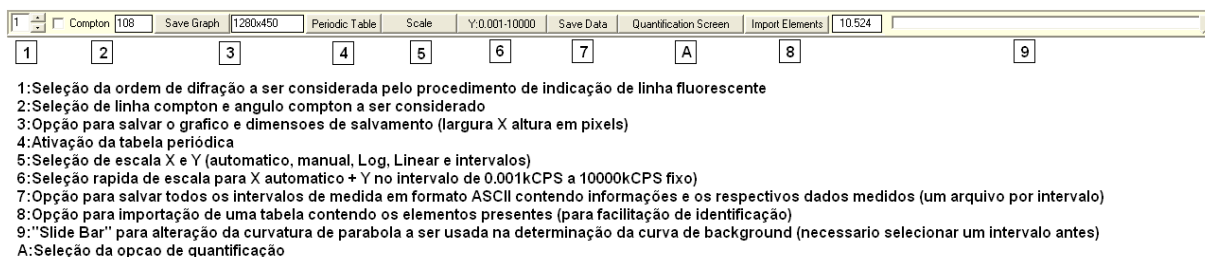


FIGURA 32. Detalhe da região de comandos

A tela apresentada na figura 33, representa o ambiente de identificação , onde são mostrados os espectros, contendo as principais linhas de emissão características (fluorescentes) que são fundamentais para identificação dos principais elementos presentes na amostra.

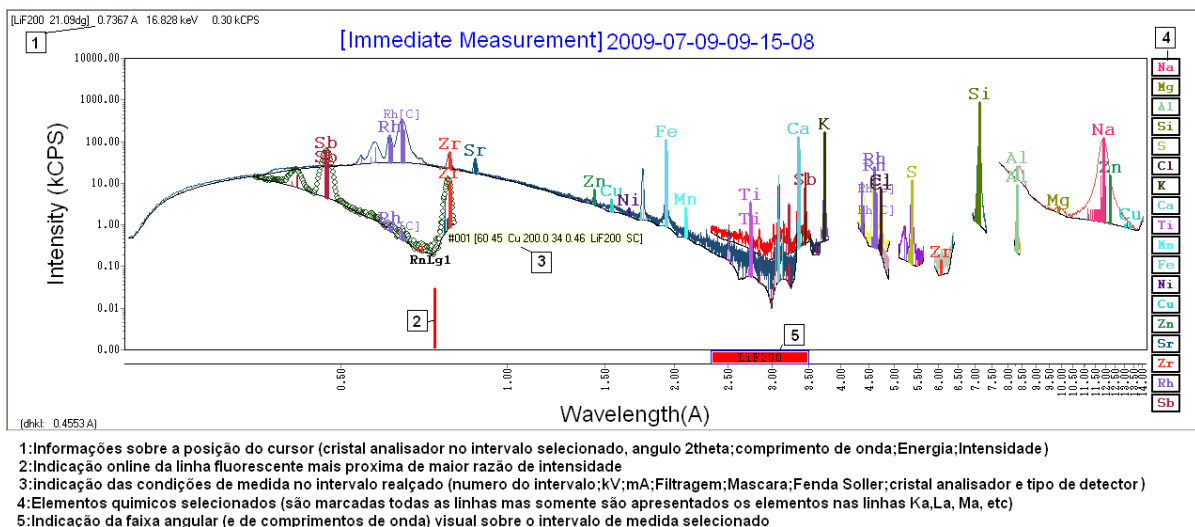
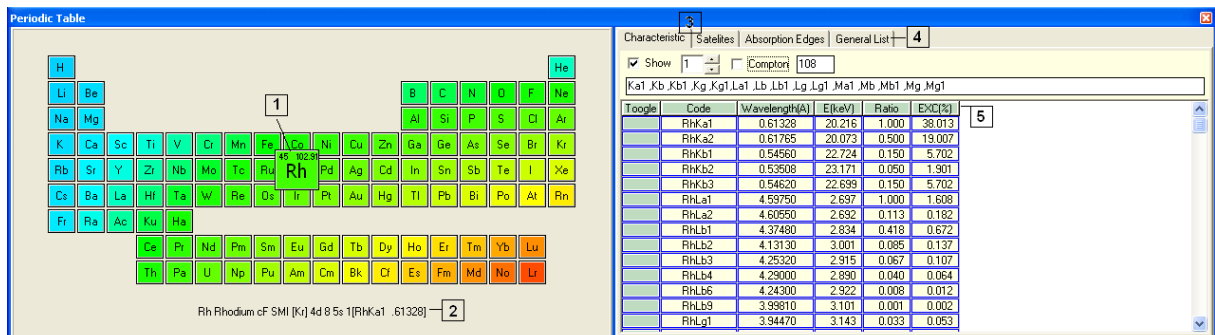


FIGURA 33. Detalhe do ambiente gráfico de análise

A tela apresentada na figura abaixo, traz detalhes das condições experimentais de medida no intervalo.

1:Informações das condições de medida no intervalo (Anodo,Angulo de saída do feixe, Janela,kV, mA,Filtro,Angulo de entrada no feixe na amostra, Angulo de "Take-Off",Mascara,Soller,Cristal analisador,Angulo 2Theta de partida,Angulo 2Theta Final,Passo 2theta,Tempo de exposicao e tipo de detector)  
2:Informações sobre os dados contidos no intervalo selecionado (2theta, correspondente comprimento de onda e energia relativo ao cristal analisador, Intensidade medida e Intensidade estimada para o ruído de fundo (background)). O background é determinado automaticamente pelo método da parábola



- 1: Elemento químico selecionado  
2: Informações gerais relativas ao elemento (Símbolo, Nome, Tipo de estrutura, Estado, Configuração eletrônica e Principal linha característica)  
3: Para as ABAS Characteristic e satellite 4 opções-Visível ou não; Ordem de difração; Ativação de linha compton e ângulo compton  
Para a ABA Absorption Edges-Visível ou não; Curva de absorção  
Nesta situação o usuário pode ler o valor do coeficiente de atenuação na mesma escala Y usada para as intensidade experimentais  
4: ABA General List-Lista de todas as linhas utilizadas na identificação com possibilidades de ordenamento e procura específica  
5: Código, comprimento de onda, energia, razão de intensidade da linha na respectiva série e fator de excitação

$$I'_i(\lambda_i) = C_i \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \cdot \mu_i(\lambda)}{\mu_s(\lambda) + \mu''(\lambda_i)} \cdot \left[ 1 + \sum_j C_j \cdot \delta_{ij}(\lambda) \right] d\lambda \quad (21)$$



onde :

Da definição acima teremos que para a intensidade teórica do elemento puro:

$$I_{i,100\%}^t(\lambda_i) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_e} \frac{I_0(\lambda) \cdot \mu_i(\lambda)}{\mu_i(\lambda) + \mu_i(\lambda_i)} d\lambda \quad (23)$$

Como a intensidade teórica está relacionada à intensidade experimental por um fator  $g_i$  denominado sensibilidade da linha, podemos escrever:

$$I_i^x(\lambda_i) = g_i \cdot I_i^t(\lambda_i) \quad (24)$$

$$g_i = \frac{I_i^x(\lambda_i)}{I_i^t(\lambda_i)} \quad (25)$$

Finalmente fazendo as relações entre as quantidades experimentais e teóricas, podemos encontrar em primeira aproximação o valor da concentração do elemento considerado da seguinte forma:

$$I_{i,100\%}^x(\lambda_i) = g_i \cdot I_{i,100\%}^t(\lambda_i) \quad (26)$$

$$C_i \approx \frac{I_i^x(\lambda_i)}{I_{i,100\%}^x(\lambda_i)} \quad (27)$$

Na figura 36, imediatamente abaixo, encontra-se a tela de quantificação. Nela, o primeiro botão à esquerda “Evaluate” foi utilizado para a quantificação das sensibilidades das amostras padrão de monitoramento BR SQN1, SQ2NN, SQ3N e STG 2. Na realização das contas o software se utiliza da equação (25).



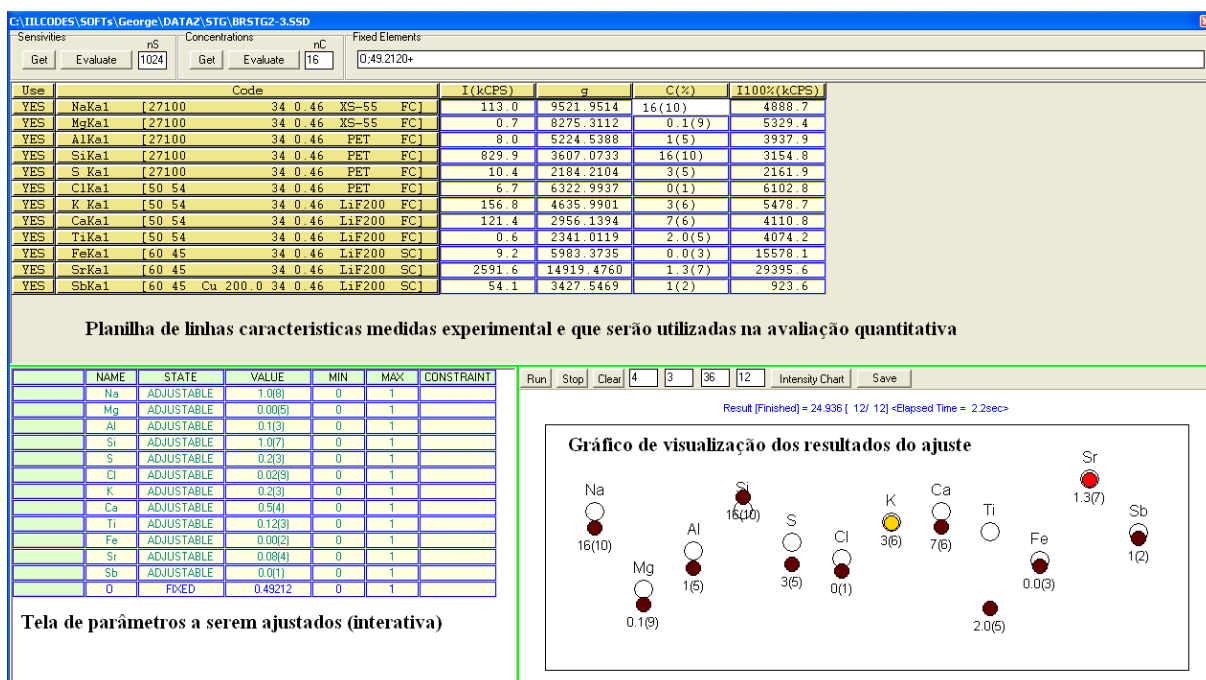


FIGURA 36 Tela do ambiente de quantificação

O segundo botão “Evaluate” à esquerda, é utilizado para a quantificação das concentrações ou frações de massa dos componentes das amostras. Neste cálculo o software faz uma primeira aproximação da concentração do elemento, por meio da equação (29) e a partir deste valor, por processos iterativos, o programa encontra valores que se aproximam do valor real. O processo todo é repetido para todos os elementos da amostra até que sejam encontrados valores de concentrações próximos dos valores reais.

Sensitives			Concentrations			Fixed Elements				
Get	Evaluate	nS	Get	Evaluate	nC	0.49.2120+ D				
1	2	3	4	Code	5	6				
Use							I (kCPS)	σ	C (%)	I100% (kCPS)
YES	NaKa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]		113.0	9521.9514	16(10)	4888.7
YES	MgKa1	[27100	34 0.46	XS-55	FC]		0.7	8275.3112	0.1(9)	5329.4
YES	AlKa1	[27100	34 0.46	PET	FC]		8.0	5224.5388	1(5)	3937.9
YES	SiKa1	[27100	34 0.46	PET	FC]		829.9	3607.0733	16(10)	3154.8
YES	S Ka1	[27100	34 0.46	PET	FC]		10.4	2184.2104	3(5)	2161.9
YES	ClKa1	[50 54	34 0.46	PET	FC]		6.7	6322.9937	0(1)	6102.8
YES	K Ka1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]		156.8	4635.9901	3(6)	5478.7
YES	CaKa1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]		121.4	2956.1394	7(6)	4110.8
YES	TiKa1	[50 54	34 0.46	LiF200	FC]		0.6	2341.0119	2.0(5)	4074.2
YES	FeKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]		9.2	5983.3735	0.0(3)	15578.1
YES	SrKa1	[60 45	34 0.46	LiF200	SC]		2591.6	14919.4760	1.3(7)	29395.6
YES	SbKa1	[60 45	Cu 200.0	34 0.46	LiF200	SC]	54.1	3427.5469	1(2)	923.6
7			8			9	A	B	C	

- Obtenção das sensistividades registradas no banco de dados de sensistividades (wQALL.TXT) para cada linha selecionada
  - Determinação das sensistividades para as linhas selecionadas
  - Número de divisões no método de Newton-Raphson a ser utilizado na determinação das sensistividades
  - Obtenção de concentrações previamente armazenadas para os elementos químicos selecionados
  - Determinação das concentrações (análise quantitativa pelo método de parametros fundamentais)
  - Número de divisoes no método de Newton-Raphson a ser utilizado na determinação quantitativa.
  - Seleção de linha
  - Codigo da linha (Elemento, linha característica, kV, mA, Filtro, Mascara, Soller, Cristal analisador, Detetor). Cada condição especifica uma linha diferente
  - Intensidade experimental (via diferença entre intensidade total e intensidade atribuida ao background na posição da linha característica)
- A:Valor da sensistividade (valor empiricamente determinado)  
B:Valor da concentração utilizada ou determinada  
C:Valor da intensidade atribuida ao elemento no estado puro (valor teóricamente determinado)  
D:Lista de elementos fixos e suas respectivas concentrações associadas (formato: Elemento;Concentração em %e+....)

FIGURA 37. Planilha de seleção das linhas para quantificação

	NAME	STATE	VALUE	MIN	MAX	CONSTRAINT
	Na	ADJUSTABLE	1.0(8)	0	1	
	Mg	ADJUSTABLE	0.00(5)	0	1	
	Al	ADJUSTABLE	0.1(3)	0	1	
	Si	ADJUSTABLE	1.0(7)	0	1	
	S	ADJUSTABLE	0.2(3)	0	1	
	Cl	ADJUSTABLE	0.02(9)	0	1	
	K	ADJUSTABLE	0.2(3)	0	1	
	Ca	ADJUSTABLE	0.5(4)	0	1	
	Ti	ADJUSTABLE	0.12(3)	0	1	
	Fe	ADJUSTABLE	0.00(2)	0	1	
	Sr	ADJUSTABLE	0.08(4)	0	1	
	Sb	ADJUSTABLE	0.0(1)	0	1	
	0	FIXED	0.49212	0	1	
1	2	3	4	5	6	7

- Area para ajuste rapido (FIT ou SHAKE)
- Nome do parametro
- Estado de ajuste (ajustavel, fixo ou dependente)
- Valor do parametro e respectiva incerteza
- Valor minimo para o parametro
- Valor maximo para o parametro
- Dependencia: relação funcional do parametro os demais - usado para restringir valores

FIGURA 38 Detalhe do ambiente de ajuste de parâmetros

A tela apresentada na figura 39, mostra os resultados teóricos (bolinhas marrons) em confronto com os resultados experimentais (bolinhas brancas). Por meio do botão 1 “comando Run” é feito o ajuste dos dados.

- 1: Inicia o procedimento de ajuste por mínimos quadrados não linear
- 2: Para o ajuste imediatamente preservando os últimos valores encontrados
- 3: Limpa a tela de acompanhamento de valores de Chi quadrado
- 4: Arredondamento para comparação da evolução dos Chi quadrados
- 5: Usado para informar o delta de derivação (ex. 3->diferencial dos parâmetros = 0.001)
- 6: Limite de passos de um ajuste completo
- 7: Limite de comparações de um ajuste completo (o ajuste para nesse limite ou não atingido-o, no limite de passos)
- 8: Troca de visualização (gráfico de acompanhamento de intensidades ou gráfico de evolução dos Chi quadrados)
- 9: Salvamento do gráfico de acompanhamento de intensidades e de um arquivo contendo informações sobre elemento, intensidade experimental e concentração calculada

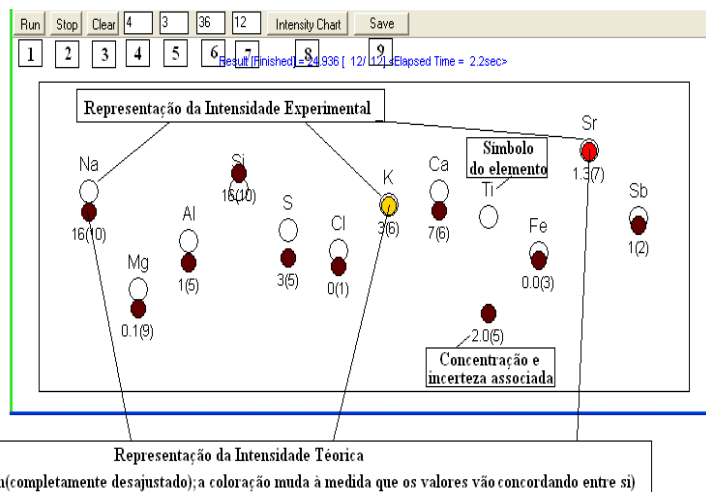


FIGURA 39 Detalhe do ambiente de visualização rápida de resultados

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse capítulo apresenta os resultados de forma de tratamento cronológico, ou seja, inicia-se com a apresentação da conversão dos valores informados sobre a composição das amostras pelo fabricante em valores percentuais elementais. Segue com a construção das tabelas de sensitividades, finalizando-se com os resultados das quantificações das amostras de referencia e de uma escolhida aleatoriamente no banco de dados do equipamento. O programa de análise primeiro determina os valores das sensitividades para cada amostra referencia criando assim um banco de dados de linhas, cada linha, uma condição especifica. De posse desse banco de dados de linhas previamente determinadas com seus valores de sensitividades e das intensidades teóricas em 100% do elemento, procede-se o processo inverso, ou seja, aplicam-se as mesmas equações mostradas no item 2.4.3.

TABELA 2. Valores de composição para a amostra BRSQ1N

Oxido	%	A(g)	Mol(g)				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.000	10.811	69.619	0.050	0.110	B	4.9692
MgO	4.000	24.305	40.304	0.024	0.016	Mg	2.4122
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.000	26.982	85.962	0.100	0.060	Al	10.0443
SiO <sub>2</sub>	29.500	28.086	60.084	0.138	0.157	Si	13.7896
K <sub>2</sub> O	12.000	39.098	94.195	0.100	0.020	K	9.9618
TiO <sub>2</sub>	4.000	47.867	79.865	0.024	0.016	Ti	2.3974
MnO	5.000	54.938	70.937	0.039	0.011	Mn	3.8723
ZnO	5.000	65.409	81.408	0.040	0.010	Zn	4.0174
SrO	1.000	87.620	103.619	0.008	0.002	Sr	0.8456
MoO <sub>3</sub>	2.000	95.940	143.937	0.013	0.007	Mo	1.3331
SnO <sub>2</sub>	1.000	118.710	150.708	0.008	0.002	Sn	0.7877
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.500	121.760	291.517	0.004	0.001	Sb	0.4177
BaO	3.000	137.327	153.326	0.027	0.003	Ba	2.6870
Ta <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.000	180.948	409.893	0.009	0.001	Ta	0.8829
[O]	100.000	15.999		0.584	0.416	O	41.5819

TABELA 3 Valores de composição para a amostra BRSQ2NN

Oxido	%	A(g)	Mol(g)				
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58.000	10.811	69.619	0.180	0.400	B	18.0134
Na <sub>2</sub> O	8.000	22.990	61.979	0.059	0.021	Na	5.9349
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.000	26.982	101.961	0.053	0.047	Al	5.2926
SiO <sub>2</sub>	3.550	28.086	60.084	0.017	0.019	Si	1.6594
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.000	30.974	141.943	0.022	0.028	P	2.1821
CaO	6.000	40.078	56.077	0.043	0.017	Ca	4.2882
CoO	1.600	58.933	74.932	0.013	0.003	Co	1.2584
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.850	121.760	291.517	0.015	0.003	Sb	1.5454
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.000	138.906	325.809	0.009	0.001	La	0.8527
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.000	144.242	336.481	0.009	0.001	Nd	0.8574
PbO	4.000	207.200	223.199	0.037	0.003	Pb	3.7133
[O]	100.000	15.999		0.456	0.544	O	54.4022
					1.000		100.0000

TABELA 4 Valores de composição para a amostra BRSQ3N

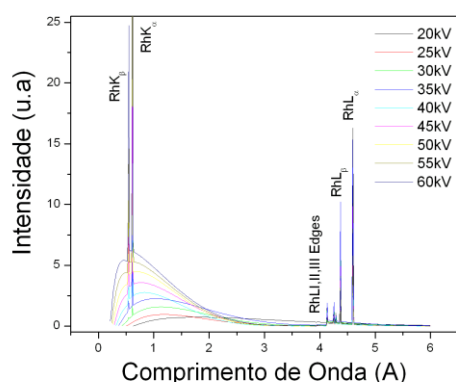
Oxido	%	A(g)	Mol(g)				
F	5.000	18.998	18.998	0.050	0.000	F	5.000
Na <sub>2</sub> O	0.050	22.990	61.979	0.000	0.000	Na	0.037
MgO	8.000	24.305	40.304	0.048	0.032	Mg	4.824
SiO <sub>2</sub>	63.150	28.086	60.084	0.295	0.336	Si	29.519
K <sub>2</sub> O	14.000	39.098	94.195	0.116	0.024	K	11.622
CaO	3.000	40.078	56.077	0.021	0.009	Ca	2.144
MnO	2.000	54.938	70.937	0.015	0.005	Mn	1.549
CuO	2.000	63.546	79.545	0.016	0.004	Cu	1.598
ZrO <sub>2</sub>	1.000	91.224	123.222	0.007	0.003	Zr	0.740
CdO	1.000	112.410	128.409	0.009	0.001	Cd	0.875
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.800	121.760	291.517	0.007	0.001	Sb	0.668
[O]	100.000	15.999		0.586	0.414	O	41.423
					1.000		100.000

TABELA 5 Valores de composição para a amostra BRSTG2

Oxido	%	A(g)	Mol(g)				
Na2O	15.100	22.990	93.977	0.074	0.077	Na	7.3880
MgO	0.050	24.305	40.304	0.000	0.000	Mg	0.0302
Al2O3	1.100	26.982	85.962	0.007	0.004	Al	0.6905
SiO2	69.800	28.086	60.084	0.326	0.372	Si	32.6277
SO3	0.800	32.065	80.129	0.006	0.002	S	0.6403
Cl	0.350	35.453	67.451	0.002	0.002	Cl	0.1840
K2O	5.100	39.098	55.097	0.036	0.015	K	3.6191
CaO	5.100	40.078	56.077	0.036	0.015	Ca	3.6449
TiO2	0.040	47.867	63.866	0.000	0.000	Ti	0.0300
Fe2O3	0.060	55.845	103.842	0.000	0.000	Fe	0.0323
SrO	1.900	87.620	119.618	0.014	0.005	Sr	1.3917
Sb2O3	0.550	121.760	291.517	0.005	0.001	Sb	0.4594
[O]	99.950	15.999		0.507	0.492	O	49.2120
					1.000		99.9500

A seguir apresentam-se os perfis teóricos baseados na metodologia de Pella; Feng and Small, 1985 para determinação de  $I_0$ , as intensidades do perfil espectral do tubo de raios X.

Perfil espectral para Tubos de Raios X de Rh tipo "End Window"



Perfil espectral para Tubos de Raios X de Rh tipo "End Window"

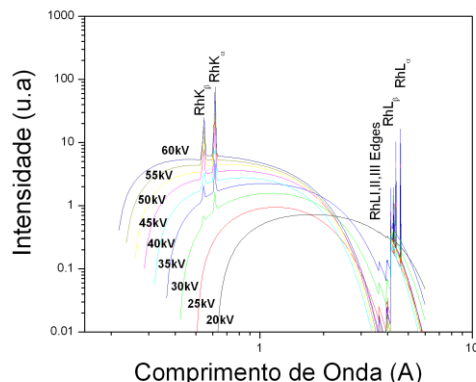
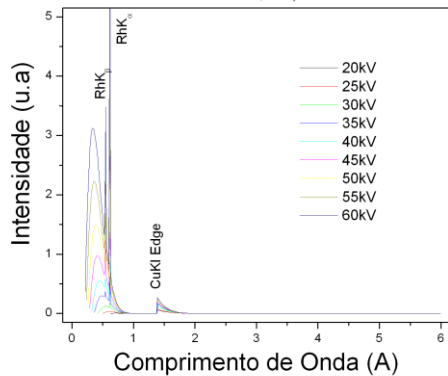


FIGURA 40 Perfil espectral semi-empírico para tubo de raios X de Rh tipo "end. window" para varias tensões de operação

Perfil espectral para Tubos de Raios X de Rh tipo "End Window"  
Filtro de Cu, 200 $\mu$ m



Perfil espectral para Tubos de Raios X de Rh tipo "End Window"  
Filtro de Cu, 200 $\mu$ m

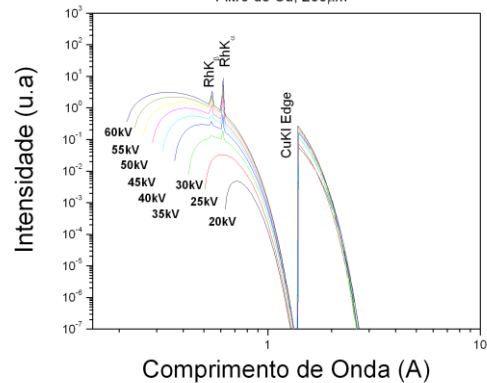


FIGURA 41 Perfil espectral semi-empírico para tubo de raios X de Rh tipo “end. window” com filtragem de lamina de Cobre de 200 microns, para varias tensões de operação.

## 4.1 SENSITIVIDADES

As sensibilidade foram determinadas calculando-se os valores teóricos das intensidades e realizando-se a razão entre os valores experimentais e teóricos nas concentrações informadas.

### 4.1.1 AMOSTRA BRSQ1N

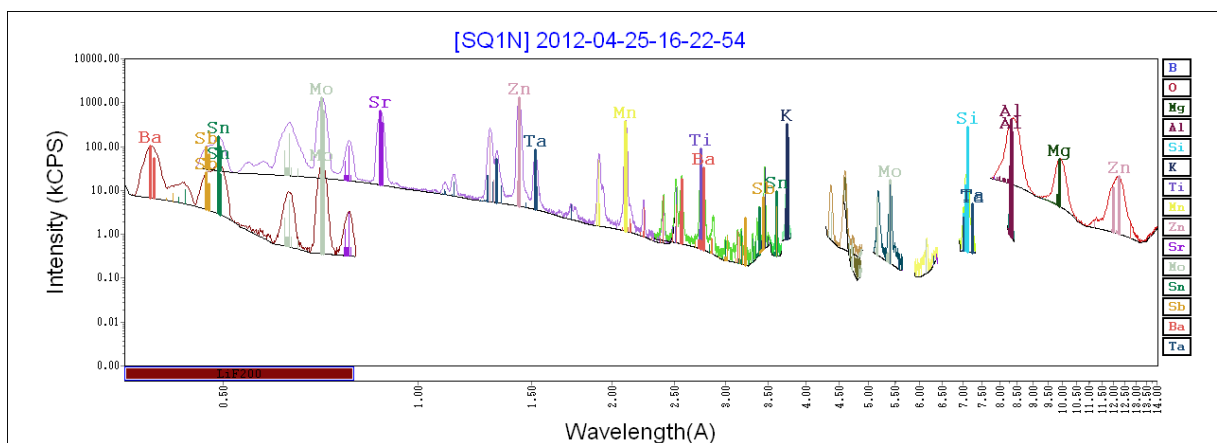


FIGURA 42. Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 1ª análise

TABELA 6 Condições experimentais utilizadas na BRSQ1N, 1ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 7 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostra BRSQ1N, 1ª Análise

LinhaFluorescente					Z	I(kcps)	g	C(%)	I100%
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	47.7	7879.8	2.41	5074.7
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	216.6	5577.6	10.04	4204.0
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	404.6	10419.8	10.04	7853.7
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	275.5	3742.4	13.79	3273.2
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	322.3	3773.4	9.96	4459.4
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	22	89.9	2411.0	2.40	4196.0
MnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	25	377.1	3375.1	3.87	8621.5
ZnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	30	1283.0	7285.9	4.02	18551.5
ZnLa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	30	20.1	2173.3	4.02	896.2
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	38	620.8	12982.7	0.85	25579.7
MoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	42	1264.4	14345.1	1.33	23290.0
MoKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	42	39.4	1930.2	1.33	849.3
MoLa1	[27100	34	0.46	PET FC]	42	16.6	1177.5	1.33	902.0
SnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	50	141.7	7499.7	0.79	3354.2
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	50	40.3	3388.0	0.79	982.3
SnLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	50	9.0	755.6	0.79	692.3
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	69.0	7531.6	0.42	3007.0
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	21.6	3578.5	0.42	964.2
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	6.6	952.2	0.42	916.0
BaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	56	94.7	3530.8	2.69	532.1
BaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	56	31.6	491.0	2.69	600.7
TaLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	73	79.6	1708.4	0.88	2804.6
B Ka1					5	-	-	4.97	-
O Ka1					8	-	-	41.58	-



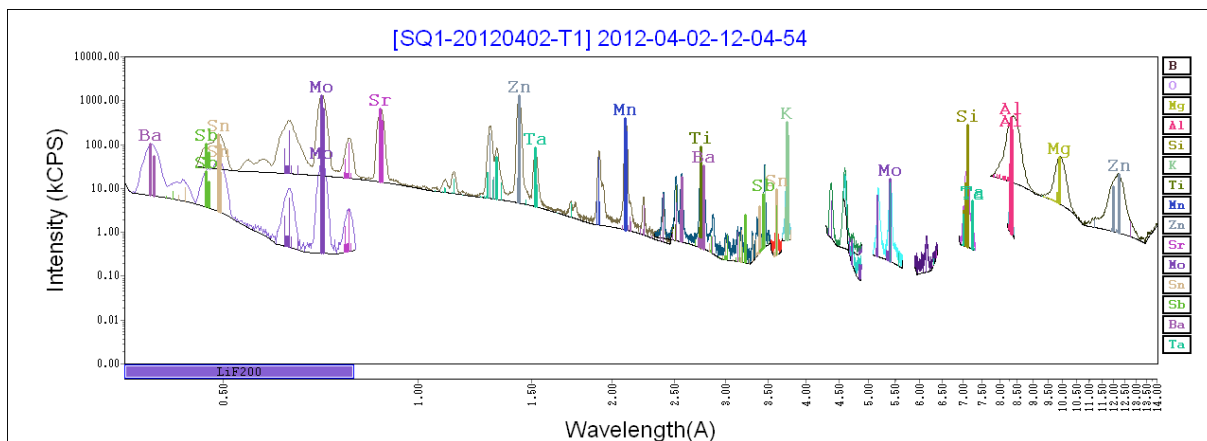


FIGURA 43 Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 2ª análise

TABELA 8 Espectro de FRX da amostra BRSQ1N, 2ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 9 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostra BRSQ1N, 2ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	47.9	7901.8	2.41	5088.9
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	217.6	5603.2	10.04	4223.3
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	407.7	10501.3	10.04	7915.0
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	278.3	3780.5	13.79	3306.5
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	314.7	3684.3	9.96	4354.1
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	22	89.2	2392.6	2.40	4163.9
MnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	25	385.0	3445.8	3.87	8802.2
ZnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	30	1311.4	7447.7	4.02	18963.4
ZnLa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	30	19.7	2134.4	4.02	880.2
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	38	634.9	13278.1	0.85	26161.7
MoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	42	1268.3	14389.0	1.33	23361.2
MoKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	42	40.0	1957.4	1.33	861.3
MoLa1	[27100	34	0.46	PET FC]	42	16.5	1169.2	1.33	895.6
SnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	50	142.3	7533.6	0.79	3369.3
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	50	40.6	3419.5	0.79	991.5
SnLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	50	9.1	765.5	0.79	701.5
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	71.4	7787.2	0.42	3109.1
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	21.1	3494.9	0.42	941.7
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	6.8	978.7	0.42	941.5
BaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	56	94.4	3520.2	2.69	530.5
BaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	56	31.7	491.9	2.69	601.8
TaLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	73	80.8	1733.6	0.88	2845.9
B Ka1					5	–	–	4.97	–
O Ka1					8	–	–	41.58	–

## 4.1.2 AMOSTRA BRSQ2NN

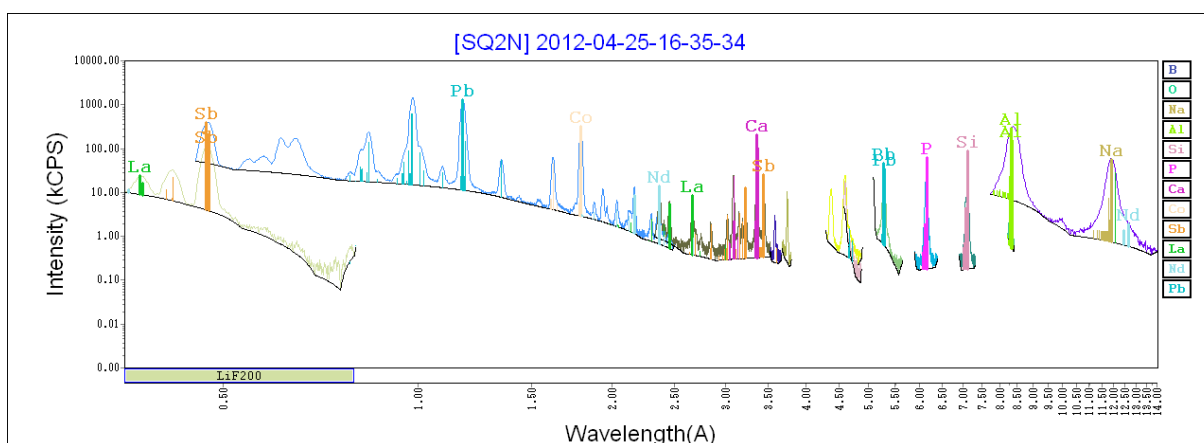


FIGURA 44 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 1ª análise

TABELA 10 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 1ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 11 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostra BRSQ2NN, 1ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	56.7	6490.2	5.93	3332.2
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	151.8	6574.0	5.29	4955.0
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	287.7	12459.9	5.29	9391.3
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	88.7	8061.6	1.66	7050.9
P Ka1	[27100	34	0.46	PET FC]	15	61.0	2985.9	2.18	2871.9
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	205.4	2858.6	4.29	3975.2
CoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	27	322.1	4578.4	1.26	12024.6
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	348.7	7480.9	1.55	2986.8
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	108.3	3520.3	1.55	948.6
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	25.1	727.2	1.55	699.6
LaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	57	15.1	1478.4	0.85	190.5
LaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	57	8.3	253.2	0.85	319.3
NdLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	60	13.1	321.2	0.86	434.7
NdLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	60	13.6	270.8	0.86	456.5
PbLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	82	1271.7	3342.0	3.71	4786.4
B Ka1					5	-	-	18.01	-
O Ka1					8	-	-	54.40	-

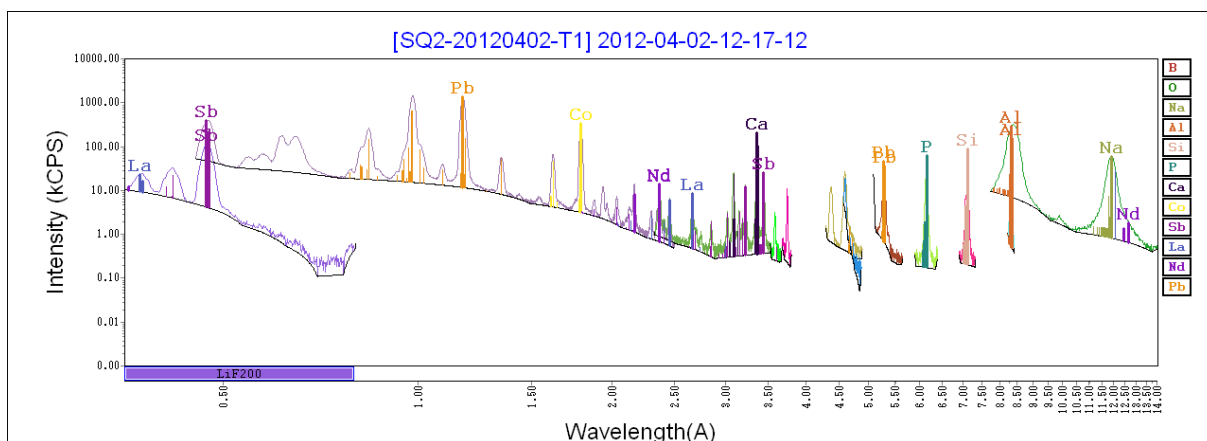


FIGURA 45 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 2ª análise

TABELA 12 Espectro de FRX da amostra BRSQ2NN, 2ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 13 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostras BRSQ2NN, 2ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	58.8	6727.0	5.93	3453.7
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	152.6	6607.5	5.29	4980.3
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	289.1	12520.2	5.29	9436.7
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	88.9	8081.6	1.66	7068.4
P Ka1	[27100	34	0.46	PET FC]	15	62.0	3034.7	2.18	2918.9
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	203.0	2826.0	4.29	3929.8
CoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	27	336.7	4786.5	1.26	12571.2
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	347.7	7460.1	1.55	2978.5
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	107.1	3481.3	1.55	938.1
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	24.6	713.3	1.55	686.2
LaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	57	13.8	1344.1	0.85	173.2
LaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	57	8.1	245.3	0.85	309.4
NdLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	60	12.6	307.9	0.86	416.7
NdLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	60	13.5	269.1	0.86	453.6
PbLa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	82	1331.5	3499.0	3.71	5011.3
B Ka1					5	–	–	18.01	–
O Ka1					8	–	–	54.40	–

#### 4.1.3 AMOSTRA BRSQ3N

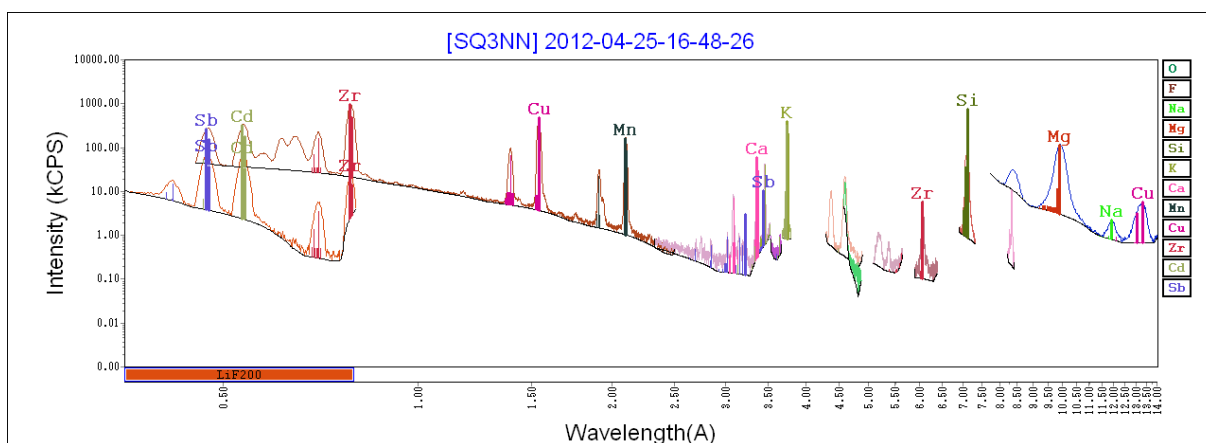


FIGURA 46 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 1ª análise

TABELA 14 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 1ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 15 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostra BRSQ3N, 1ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	1.4	27067.7	0.04	13897.0
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	112.0	8346.3	4.82	5375.1
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	743.5	3748.3	29.52	3278.3
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	399.4	3989.1	11.62	4714.2
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	58.1	2990.0	2.14	4157.9
MnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	25	161.2	3235.6	1.55	8265.2
CuKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	29	481.7	5999.2	1.60	15531.2
CuLa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	29	5.0	1703.2	1.60	675.1
ZrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	40	929.1	12635.7	0.74	22964.0
ZrKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	40	22.5	1570.5	0.74	656.2
ZrLa1	[27100	34	0.46	PET FC]	40	5.7	869.7	0.74	682.1
CdKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	48	289.2	7203.7	0.88	4002.1
CdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	48	60.0	2634.7	0.88	863.2
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	222.0	8827.2	0.67	3524.3
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	64.1	3848.4	0.67	1037.0
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	9.7	877.2	0.67	843.9
F Ka1					9	-	-	5.00	-
O Ka1					8	-	-	41.42	-

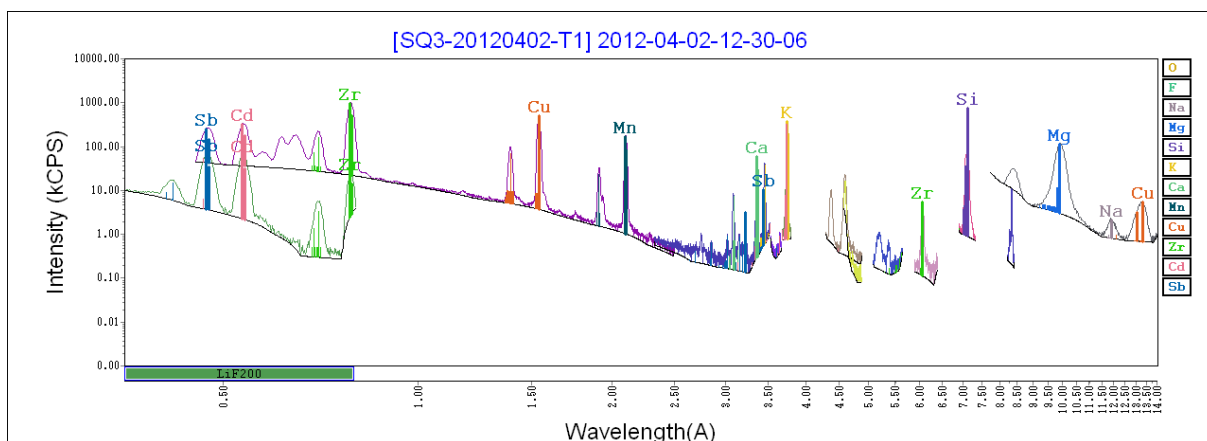


FIGURA 47 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 2ª análise

TABELA 16 Espectro de FRX da amostra BRSQ3N, 2ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 17 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostras BRSQ3N, 2ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	1.3	24622.0	0.04	12641.4
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	112.4	8377.7	4.82	5395.4
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	756.8	3815.5	29.52	3337.1
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	383.4	3829.2	11.62	4525.2
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	58.7	3021.2	2.14	4201.3
MnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	25	167.2	3355.2	1.55	8570.6
CuKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	29	506.4	6306.9	1.60	16327.8
CuLa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	29	4.8	1644.8	1.60	651.9
ZrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	40	956.1	13002.7	0.74	23631.0
ZrKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	40	21.9	1528.9	0.74	638.8
ZrLa1	[27100	34	0.46	PET FC]	40	5.3	801.7	0.74	628.8
CdKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	48	291.4	7258.0	0.88	4032.3
CdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	48	59.4	2609.6	0.88	854.9
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	214.0	8510.2	0.67	3397.8
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	62.9	3779.3	0.67	1018.4
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	9.7	876.5	0.67	843.2
F Ka1					9	-	-	5.00	-
O Ka1					8	-	-	41.42	-

#### 4.1.4 AMOSTRA BRSTG2

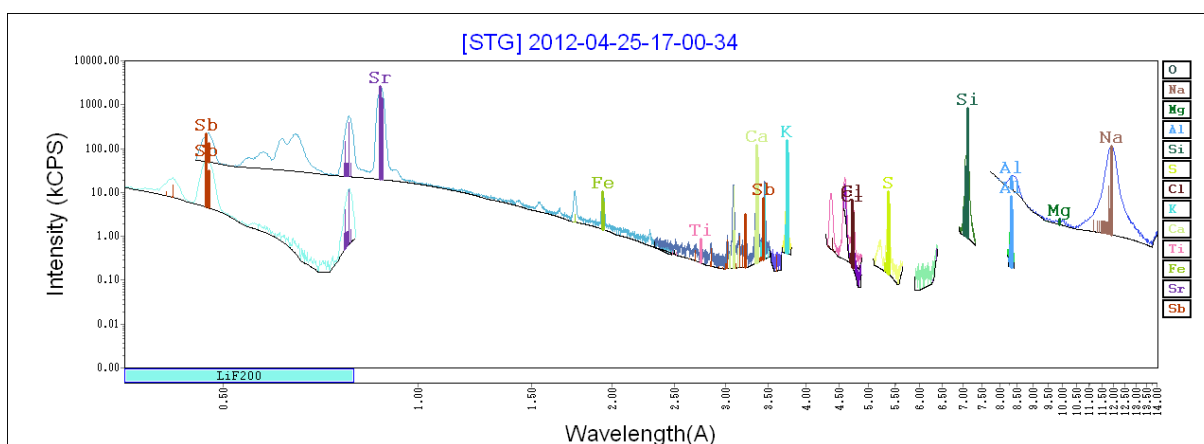


FIGURA 48 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 1ª análise



TABELA 18 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 1ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 19 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostras BRSTG2, 1ª análise

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	113.2	9774.0	7.39	5018.1
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	0.6	7535.1	0.03	4852.7
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	7.8	2576.4	0.69	1941.9
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	11.8	3928.0	0.69	2960.6
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	812.3	3527.3	32.63	3085.1
S Ka1	[27100	34	0.46	PET FC]	16	10.4	2200.4	0.64	2177.9
ClKa1	[27100	34	0.23	PET FC]	17	4.9	4604.2	0.18	3458.8
ClKa1	[50 54	34	0.46	PET FC]	17	6.4	6157.7	0.18	5943.3
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	155.3	5037.9	3.62	5953.7
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	121.5	2957.1	3.64	4112.2
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	22	0.6	1184.4	0.03	2061.3
FeKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	26	9.0	5951.1	0.03	15494.2
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	38	2576.7	14942.7	1.39	29441.3
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	167.7	6953.7	0.46	2776.3
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	53.1	3332.4	0.46	897.9
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	7.2	944.5	0.46	908.6
O Ka1					8	-	0.0	49.21	-

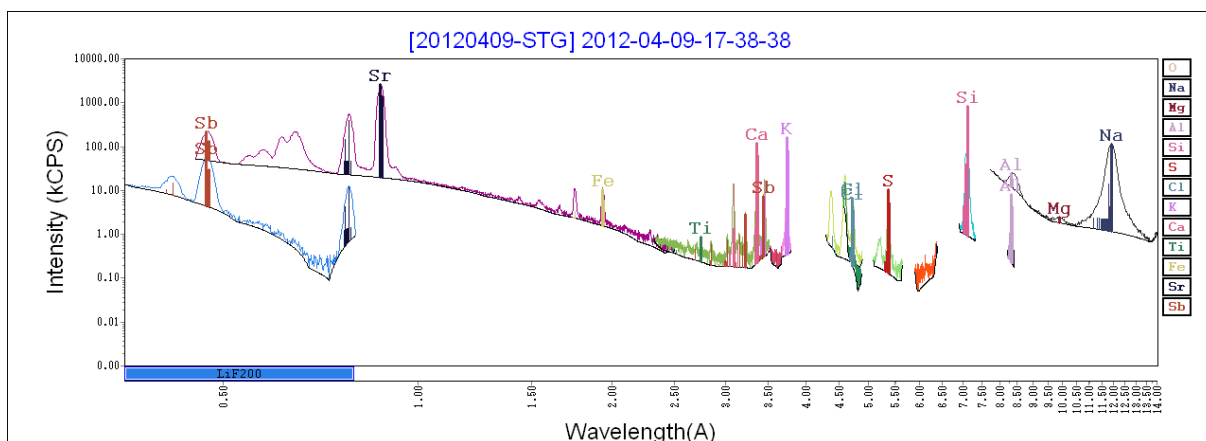


FIGURA 49 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 2ª análise

TABELA 20 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 2ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 21 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostras BRSTG2, 2ª análise.

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	112.4	9703.6	7.39	4982.0
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	0.7	8410.7	0.03	5416.6
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	7.9	2637.6	0.69	1988.0
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	12.8	4247.7	0.69	3201.6
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	814.1	3535.2	32.63	3092.0
S Ka1	[27100	34	0.46	PET FC]	16	10.1	2142.4	0.64	2120.5
ClKa1	[27100	34	0.23	PET FC]	17	5.1	4828.1	0.18	3627.1
ClKa1	[50 54	34	0.46	PET FC]	17	6.3	6107.8	0.18	5895.1
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	156.9	5090.3	3.62	6015.6
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	121.6	2960.3	3.64	4116.6
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	22	0.7	1246.2	0.03	2168.9
FeKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	26	8.9	5846.3	0.03	15221.1
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	38	2606.7	15116.8	1.39	29784.4
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	169.2	7019.4	0.46	2802.6
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	51.7	3241.6	0.46	873.5
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	7.1	926.9	0.46	891.6
O Ka1					8	-	-	49.21	-

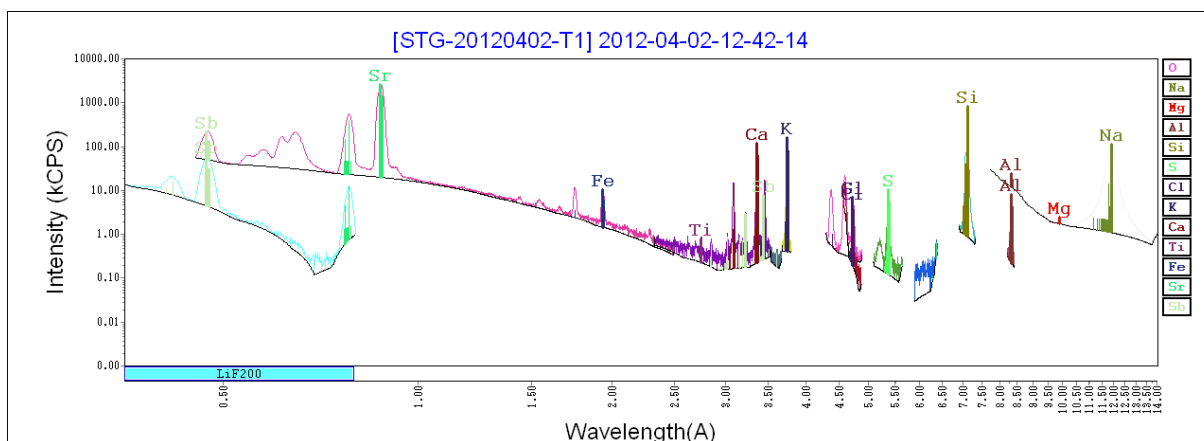


FIGURA 50 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 3ª análise

TABELA 22 Espectro de FRX da amostra BRSTG2, 3ª análise

#	kV	mA	Filtro	Soller	Cristal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC

TABELA 23 Sensitividades e I<sub>100%</sub> para a amostras BRSTG2, 3ª análise.

LinhaFluorescente					Z	I (kcps)	g	C (%)	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	11	113.0	9763.1	7.39	5012.6
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	12	0.7	9003.5	0.03	5798.4
AlKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	13	8.0	2660.9	0.69	2005.5
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55 FC]	13	12.3	4089.8	0.69	3082.6
SiKa1	[27100	34	0.46	PET FC]	14	829.9	3604.0	32.63	3152.1
S Ka1	[27100	34	0.46	PET FC]	16	10.4	2200.6	0.64	2178.1
ClKa1	[27100	34	0.23	PET FC]	17	4.9	4615.7	0.18	3467.5
ClKa1	[50 54	34	0.46	PET FC]	17	6.7	6476.5	0.18	6251.0
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	19	156.8	5086.5	3.62	6011.2
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	20	121.4	2955.1	3.64	4109.3
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	22	0.6	1053.1	0.03	1832.8
FeKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	26	9.2	6060.9	0.03	15779.9
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	38	2591.6	15029.6	1.39	29612.5
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200 SC]	51	167.9	6962.0	0.46	2779.6
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200 SC]	51	54.1	3395.1	0.46	914.9
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200 FC]	51	7.4	965.8	0.46	929.0
O Ka1					8	0.0	0.0	49.21	0.0

#### 4.1.5 BANCO DE DADOS DE SENSITIVIDADES

TABELA 24 Resumo das sensitividades e  $I_{100\%}$  determinadas para as amostras  
BRSQ1N, BRSQ2N, BRSQ3N e BRSTG2.

LinhaFluorescente						Z	g	I100%
NaKa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	11	9522.0	4888.7
MgKa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	12	8275.3	5329.4
AlKa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	13	5224.5	3937.9
AlKa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	13	9464.5	7133.6
SiKa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	14	3607.1	3154.8
P Ka1	[27100	34	0.46	PET	FC]	15	2993.4	2879.1
S Ka1	[27100	34	0.46	PET	FC]	16	2184.2	2161.9
ClKa1	[27100	34	0.23	PET	FC]	17	4665.9	3505.2
ClKa1	[50 54	34	0.46	PET	FC]	17	6323.0	6102.8
K Ka1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	19	4636.0	5478.7
CaKa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	20	2956.1	4110.8
TiKa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	22	2341.0	4074.2
MnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	25	3354.3	8568.5
FeKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	26	5983.4	15578.1
CoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	27	4697.7	12338.1
CuKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	29	6171.3	15976.6
CuLa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	29	1550.6	614.6
ZnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	30	7384.7	18802.9
ZnLa1	[27100	34	0.46	XS-55	FC]	30	2121.7	874.9
SrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	38	14919.5	29395.6
ZrKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	40	12693.4	23068.8
ZrKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	40	1540.7	643.7
ZrLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	40	810.2	635.4
MoKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	42	14357.7	23310.4
MoKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	42	1946.9	856.7
MoLa1	[27100	34	0.46	PET	FC]	42	1167.4	894.2
CdKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	48	7174.8	3986.1
CdKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	48	2613.9	856.4
SnKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	50	7513.1	3360.2
SnKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	50	3407.3	987.9
SnLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	50	757.6	694.2
SbKa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	51	7273.0	2903.8
SbKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	51	3427.5	923.6
SbLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	51	910.6	876.0
BaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	56	3523.9	531.1
BaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	56	490.2	599.8
LaKa1	[60 45 Cu 200.0	34	0.46	LiF200	SC]	57	1393.9	179.7
LaLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	57	246.1	310.4
NdLa1	[50 54	34	0.46	LiF200	FC]	60	310.8	420.7
NdLa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	60	269.0	453.3
TaLa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	73	1723.6	2829.5
PbLa1	[60 45	34	0.46	LiF200	SC]	82	3434.7	4919.2

## 4.2 DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS

### 4.2.1 AMOSTRA BRSQ1N

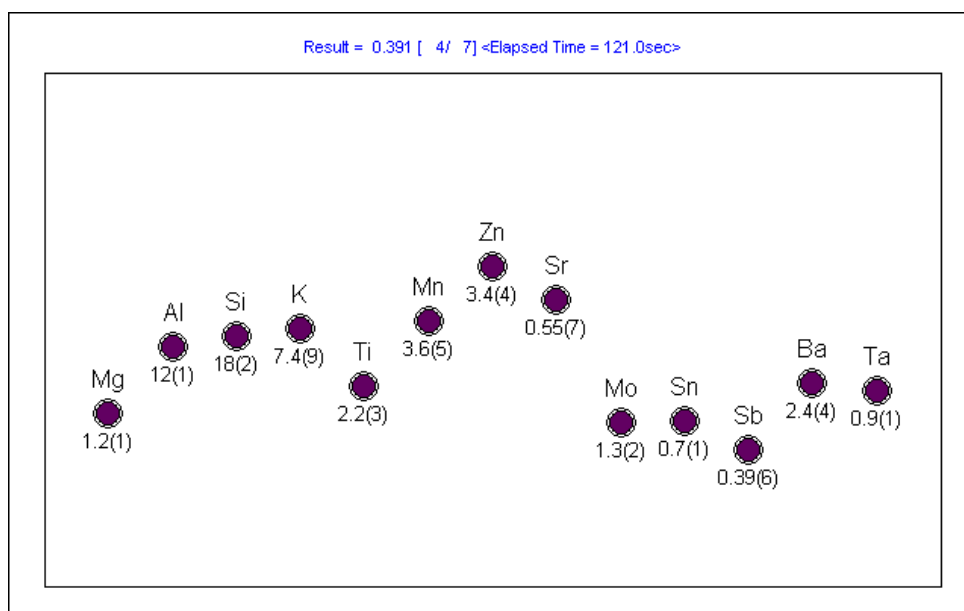


FIGURA 51 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para as amostras BRSQ1N, 1ª análise

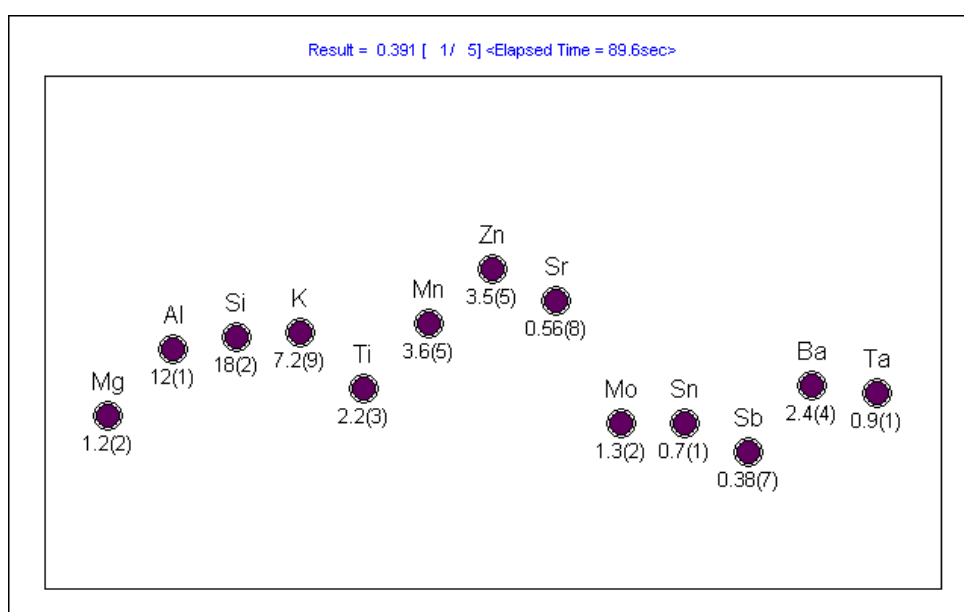


FIGURA 52 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para as amostras BRSQ1N, 2ª análise

TABELA 25 Resumo dos resultados da análise quantitativa na amostra BRSQN1

	1a análise		IILFRX 1a análise		2a análise		IILFRX 2a análise		Ref.
	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	%
B	-	8.95	-	4.97	-	4.97	-	4.97	4.97
O	9.9	35.10	-	41.58	-	25.20	-	41.58	41.58
Na	9.9	0.41	-	-	-	-	-	-	-
Mg	47.0	1.89	47.7	1.2(1)	47.0	1.84	47.9	1.2(2)	2.41
Al	200.0	10.30	216.6	12(1)	201.8	10.80	218.0	12(1)	10.04
Si	262.4	14.60	275.5	18(2)	265.4	16.30	278.0	18(2)	13.79
P	0.5	0.00	-	-	-	-	-	-	-
K	306.4	9.62	322.3	7.4(9)	306.0	12.20	315.0	7.2(9)	9.96
Ca	1.6	0.06	-	-	1.5	0.08	-	-	-
Ti	90.0	2.61	89.9	2.2(3)	89.4	3.51	89.2	2.2(3)	2.40
Mn	362.9	4.27	377.1	3.6(5)	371.0	6.22	385.0	3.6(5)	3.87
Fe	9.8	0.08	-	-	10.3	0.12	-	-	-
Zn	1253.5	4.30	1283.0	3.4(4)	1291.9	6.70	1310.0	3.5(5)	4.02
Sr	606.0	0.89	620.8	0.55(7)	608.0	1.41	635.0	0.56(8)	0.85
Mo	1248.1	1.49	39.4	1.3(2)	1259.1	2.40	40.0	1.3(2)	1.33
Sn	8.6	0.85	40.3	0.7(1)	8.7	1.23	40.6	0.7(1)	0.79
Sb	5.8	0.33	21.6	0.39(6)	6.0	0.46	21.1	0.38(7)	0.42
Ba	31.6	3.27	94.7	2.4(4)	31.2	4.85	94.4	2.4(4)	2.69
Ta	75.3	0.98	79.6	0.9(1)	77.7	1.71	80.8	0.9(1)	0.88
		91.05				69.83			100.00

## 4.2.2 AMOSTRA BRSQ2NN

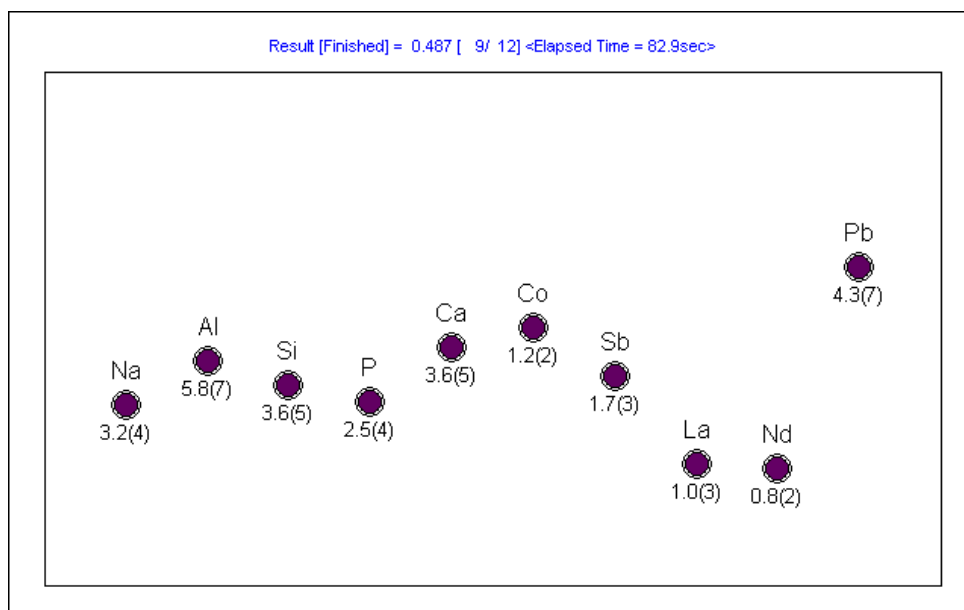


FIGURA 53 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ2N, 1ª análise

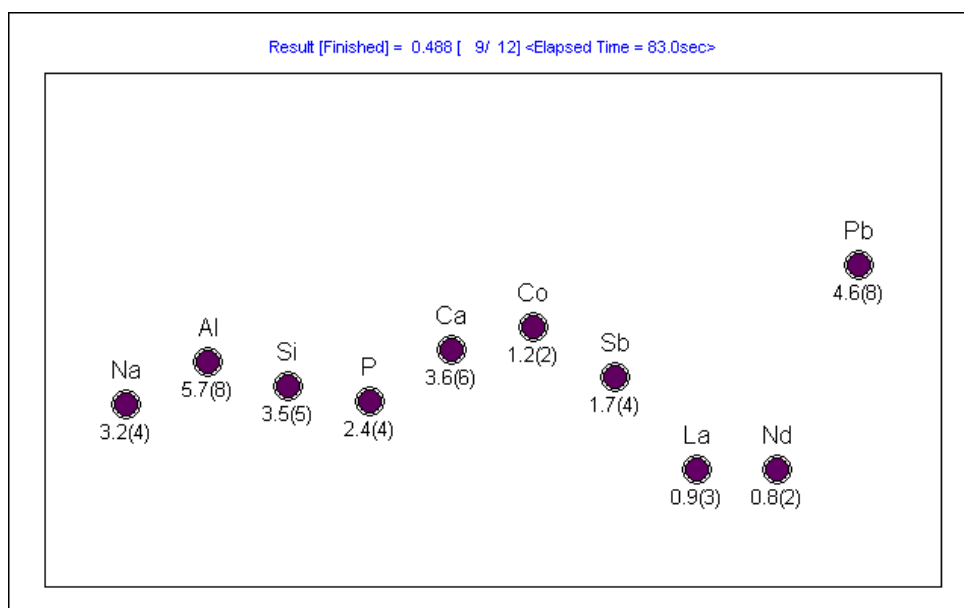


FIGURA 54 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ2N, 2ª análise



TABELA 26 Resumos dos resultados quantitativos para a amostra BRSQ2NN.

	1ª análise		IILFRX 1ª análise		2ª análise		IILFRX 2ª análise		ref
	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	%
B	-	28.96	-	18.01	-	-	-	18.01	18.01
O	55.1	23.20	-	54.40	-	23.00	-	54.40	54.40
Na	55.1	5.52	56.7	3.2(4)	55.6	5.28	58.8	3.2(4)	5.93
Al	141.0	7.28	152.0	5.8(7)	141.9	7.67	153.0	5.7(8)	5.29
Si	83.8	4.69	88.7	3.6(5)	85.0	5.19	88.9	3.5(5)	1.66
P	57.8	2.72	61.0	2.5(4)	59.1	3.13	62.0	2.4(4)	2.18
K	9.4	0.37	-	-	9.6	0.47	-	-	-
Ca	197.8	8.39	205.0	3.6(5)	198.1	10.60	203.0	3.6(6)	4.29
Fe	8.8	0.07	-	-	9.2	0.09	-	-	-
Co	318.2	2.56	322.0	1.2(2)	325.9	3.49	337.0	1.2(2)	1.26
Rb	6.2	0.02	-	-	6.0	0.02	-	-	-
Sr	6.7	0.02	-	-	-	-	-	-	-
Sb	23.6	2.74	108.0	1.7(3)	23.7	3.53	107.0	1.7(4)	1.55
La	8.0	1.08	15.1	1.0(3)	7.9	1.38	13.8	0.9(3)	0.85
Nd	12.3	1.19	13.6	0.8(2)	12.7	1.63	13.5	0.8(2)	0.86
Pb	8.8	11.20	1270.0	4.3(7)	0.5	16.50	1330.0	4.6(8)	3.71
		71.04				58.99			100.00

#### 4.2.3 AMOSTRA BRSQ3N

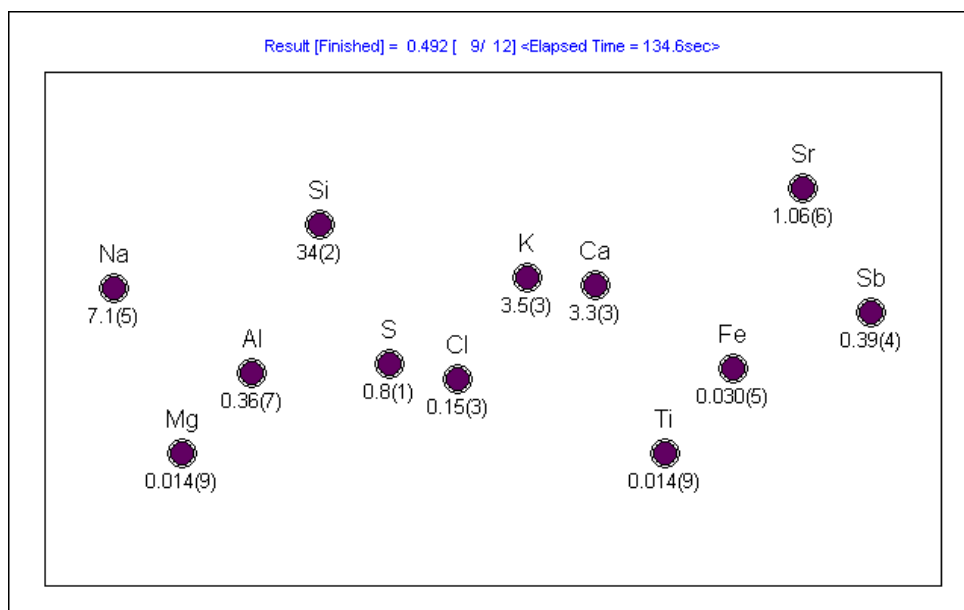


FIGURA 55 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ3N, 1ª análise

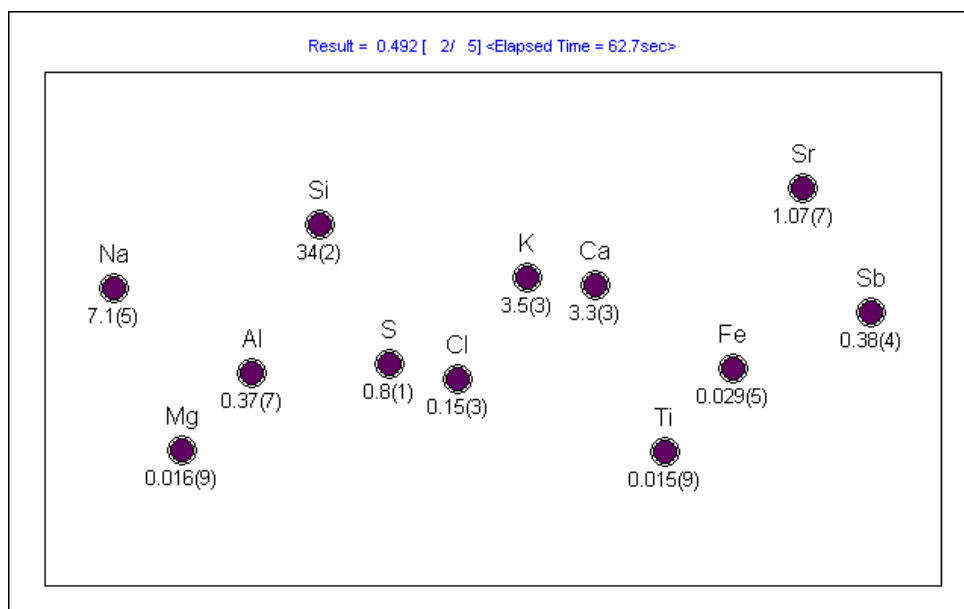


FIGURA 56 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSQ3N, 2ª análise

TABELA 27 Resumo dos resultados quantitativos para a amostra BRSQ3N

	1ª análise		IILFRX 1ª análise		2ª análise		IILFRX 2ª análise		ref
	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	I(kcps)	%	%
F	-	6.31	-	5.00	-	5.00	-	5.00	5.00
O	1.1	41.20	-	41.42	-	32.53	-	41.42	41.42
Na	1.1	0.11	1.41	0.11(4)	1.1	0.08	1.3	0.10(4)	0.04
Mg	109.4	3.71	112.02	2.7(1)	109.3	3.14	112.0	2.7(1)	4.82
Al	9.9	0.44	-	-	10.0	0.42	757.0	35(2)	-
Si	705.5	29.70	743.45	35(2)	715.8	31.80	-	-	29.52
S	-	-	-	-	0.4	0.01	-	-	-
K	375.3	11.10	399.38	9.3(5)	372.8	13.80	383.0	9.0(5)	11.62
Ca	56.5	2.18	58.10	2.0(1)	56.3	2.91	58.7	2.0(1)	2.14
Ti	0.5	0.01	-	-	0.6	0.02	-	-	-
Mn	157.8	1.56	161.23	1.41(8)	162.6	2.43	167.0	1.44(8)	1.55
Fe	4.8	0.03	-	-	5.0	0.05	-	-	-
Cu	476.2	1.64	481.71	1.27(7)	491.9	2.66	506.0	1.33(7)	1.60
Zr	910.3	0.68	22.46	0.58(6)	931.0	1.03	21.9	0.56(6)	0.74
Cd	59.3	0.86	59.99	0.79(6)	59.3	3.41	59.4	0.78(6)	0.88
Sb	8.2	0.46	64.08	0.67(5)	8.4	0.70	62.9	0.65(5)	0.67
		93.69				62.47			100.00

#### 4.2.4 AMOSTRA BRSTG2

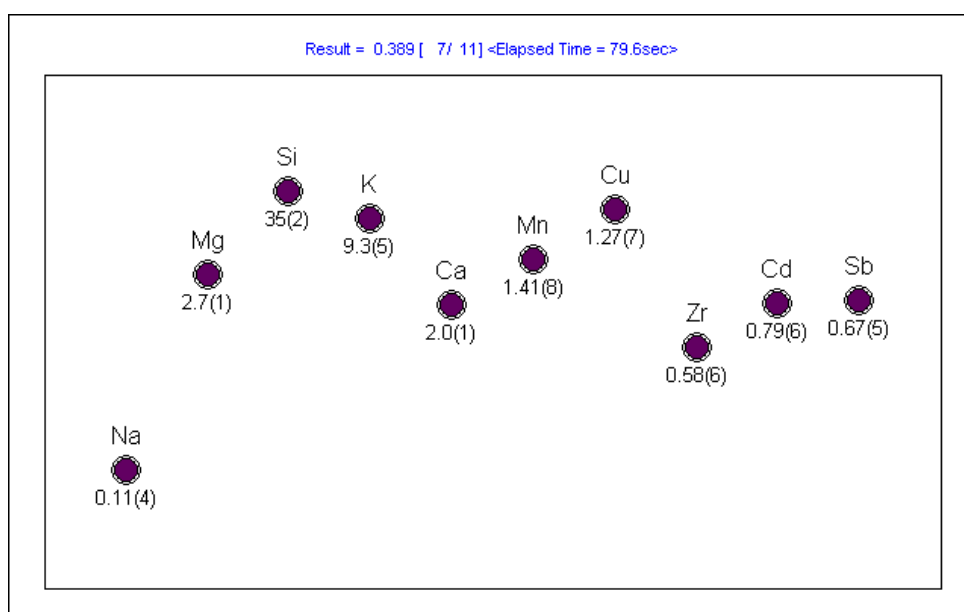


FIGURA 57 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSTG2, 1ª análise

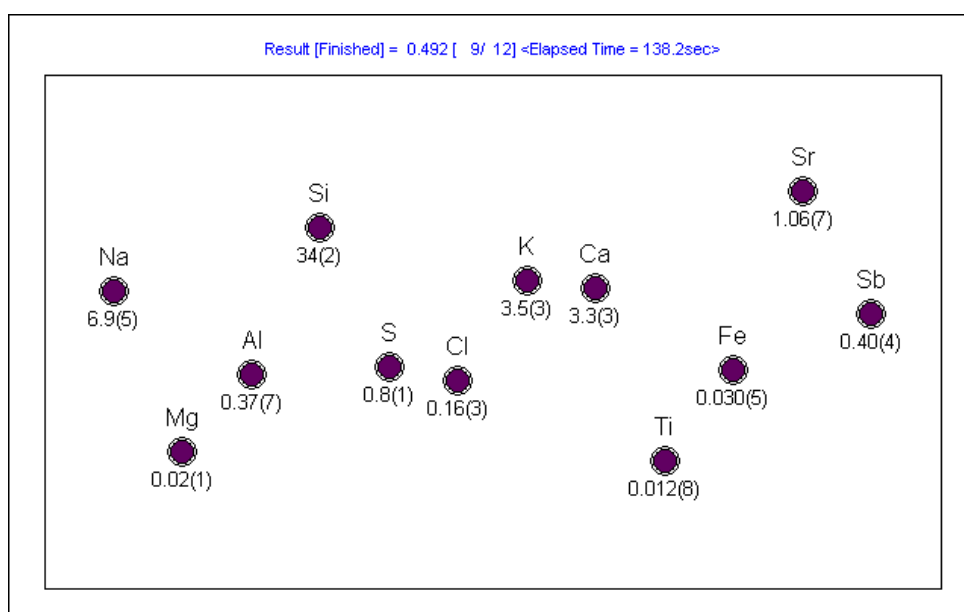


FIGURA 58 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras BRSTG2, 2ª análise

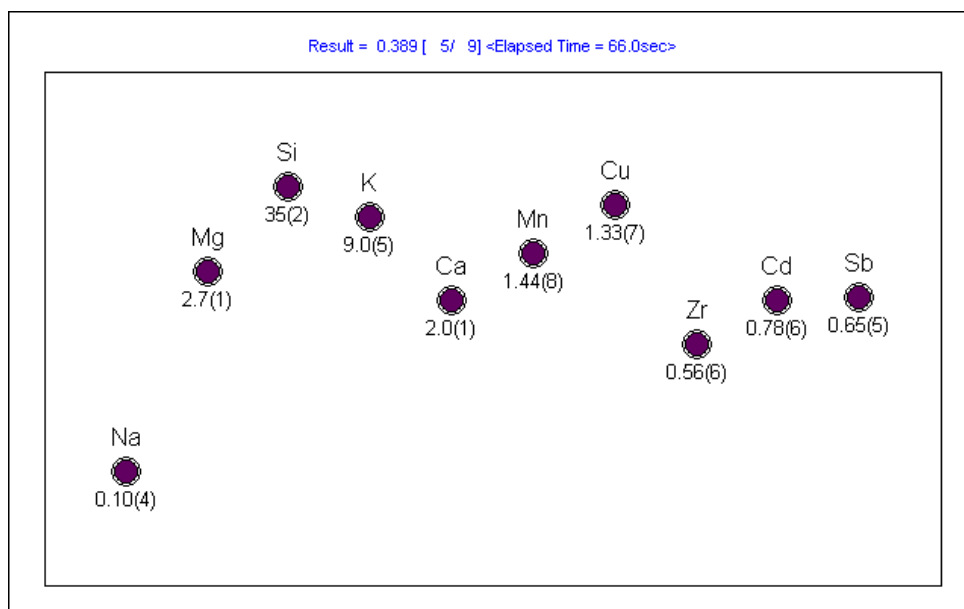


FIGURA 59 Comparação Intensidade Teórica-Experimental para a amostras  
BRSTG2, 3ª análise

TABELA 28 Resumo dos resultados quantitativos para a amostras BRSTG2

	1a		IILFR X		2a		IILFR X		3a		IILFR X		ref
	I(kcps )	%	I(kcps )	%	I(kcps )	%	I(kcps )	%	I(kcps )	%	I(kcps )	%	
?	-	1.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	107.3	44.1 0	-	49.21	-	46.2 0	-	49.21	-	46.5 9	-	49.2	49.2 1
Na	107.3	9.97	113.0	7.1(5)	108.1	6.09	112.4	7.1(5)	107.7	6.06	113.0	6.9(5)	7.39
M g	-	-	0.6	0.014(9 )	-	-	0.7	0.016(9 )	-	-	0.7	0.02(1)	0.03
Al	7.2	0.32	7.8	0.36(7)	7.2	0.27	7.9	0.37(7)	7.2	0.27	8.0	0.37(7)	0.69
Si	771.5	32.6 0	812.0	34(2)	782.2	32.3 0	814.1	34(2)	774.4	32.0 0	830.0	34(2)	32.6 3
S	9.5	0.29	10.4	0.8(1)	9.6	0.35	10.1	0.8(1)	9.5	0.35	10.4	0.8(1)	0.64
Cl	4.8	0.35	6.4	0.15(3)	4.9	0.44	6.3	0.15(3)	4.8	0.43	6.7	0.16(3)	0.18
K	147.6	4.44	155.0	3.5(3)	148.1	5.55	156.9	3.5(3)	147.7	5.52	157.0	3.5(3)	3.62
Ca	117.1	3.89	121.0	3.3(3)	117.1	5.16	121.6	3.3(3)	117.4	5.16	121.0	3.3(3)	3.64
Ti	-	-	0.6	0.014(9 )	-	-	0.7	0.015(9 )	-	-	0.6	0.012(8 )	0.03
Fe	8.2	0.05	9.0	0.030(5 )	8.4	0.08	8.9	0.029(5 )	8.5	0.08	9.2	0.030(5 )	0.03
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7	0.01	-	-	-
Sr	2490. 6	1.68	2580. 0	1.06(6)	2519. 8	2.90	-	-	2508. 0	2.88	2590. 0	1.06(7)	1.39
Zr	498.1	0.02	-	-	-	-	2606. 7	1.07(7)	-	-	-	-	-
Sb	6.3	0.39	53.1	0.39(4)	6.5	0.66			6.5	0.66	54.1	0.40(4)	0.46
		98.1 0				53.8 0	51.7	0.38(4)		53.4 1			99.9 5

## 4.2.5 AMOSTRA TESTE

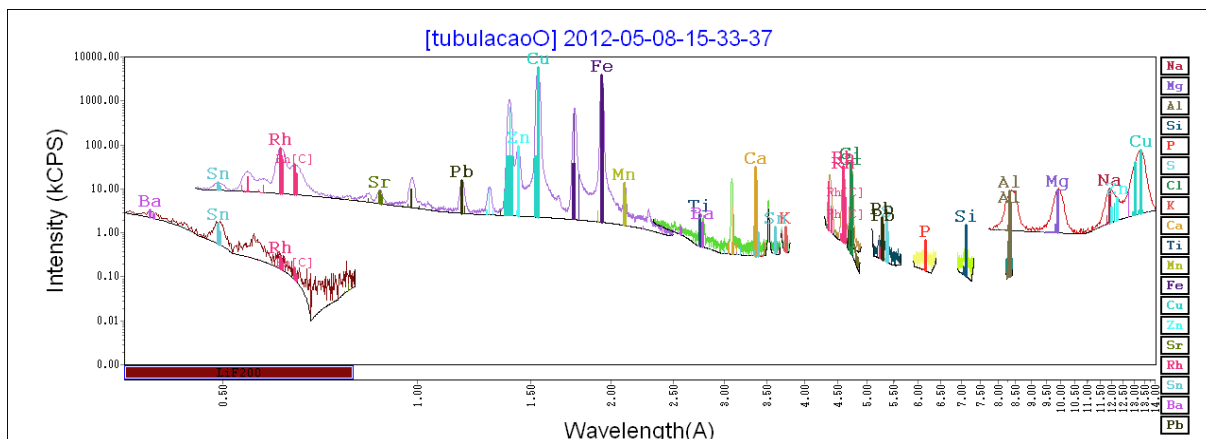


FIGURA 60 Espectro de FRX para a amostra TESTE

TABELA 29 Resumos das condições experimentais aplicadas a amostra TESTE

#	kV	mA	Filtro	Soller	Crystal	2Th0	2ThF	Passo	Exposição	DET
1	60	45	Cu 200.0	0.46	LiF200[ 4.026]	10.014	23.032	0.046	0.1	SC
2	60	45		0.46	LiF200[ 4.026]	12.922	76.816	0.046	0.1	SC
3	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	70.652	121.99	0.046	0.1	FC
4	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	122.17	131.42	0.046	0.1	FC
5	50	54		0.46	LiF200[ 4.026]	131.94	141.19	0.046	0.1	FC
6	50	54		0.46	PET[ 8.752]	58.794	68.04	0.046	0.1	FC
7	27	100		0.23	PET[ 8.752]	63.11	67.73	0.022	0.1	FC
8	27	100		0.46	PET[ 8.752]	71.15	80.396	0.046	0.1	FC
9	27	100		0.46	PET[ 8.752]	84.834	94.08	0.046	0.1	FC
10	27	100		0.46	PET[ 8.752]	104.42	113.67	0.046	0.1	FC
11	27	100		0.46	PET[ 8.752]	140.04	148.46	0.046	0.1	FC
12	27	100		0.46	XS-55[55.000]	16.184	29.662	0.046	0.2	FC
13	27	100		0.46	XS-55[55.000]	34.044	43.29	0.046	0.1	FC
14	27	100		0.46	XS-55[55.000]	45.75	54.996	0.046	0.1	FC
15	27	100		0.46	XS-55[55.000]	64.586	73.832	0.046	0.1	FC
16	27	100		0.46	XS-55[55.000]	101.26	110.51	0.046	0.1	FC

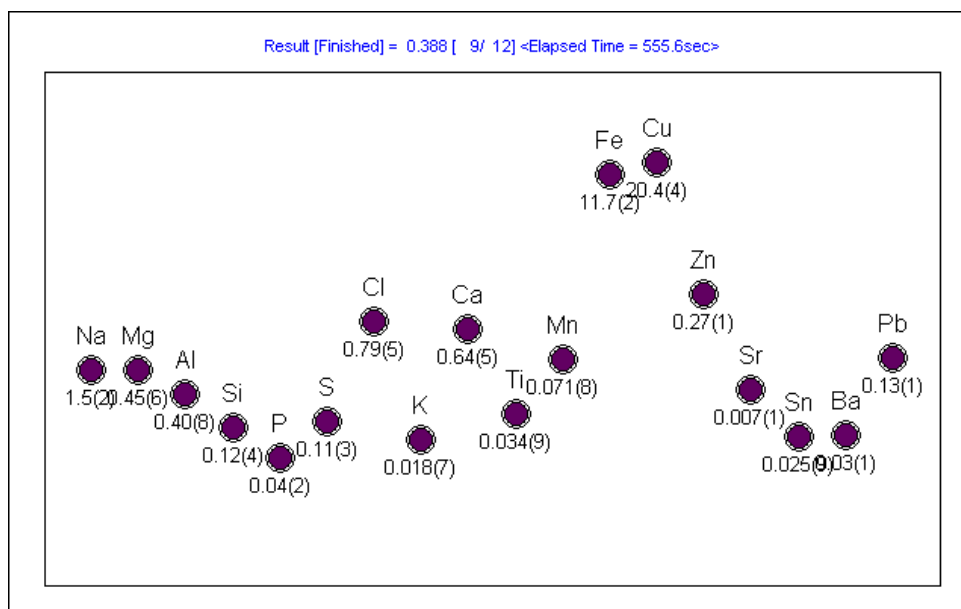


FIGURA 61 Comparação Intensidades teórico-experimentais para a amostra TESTE na condição concentração de oxigênio variável.

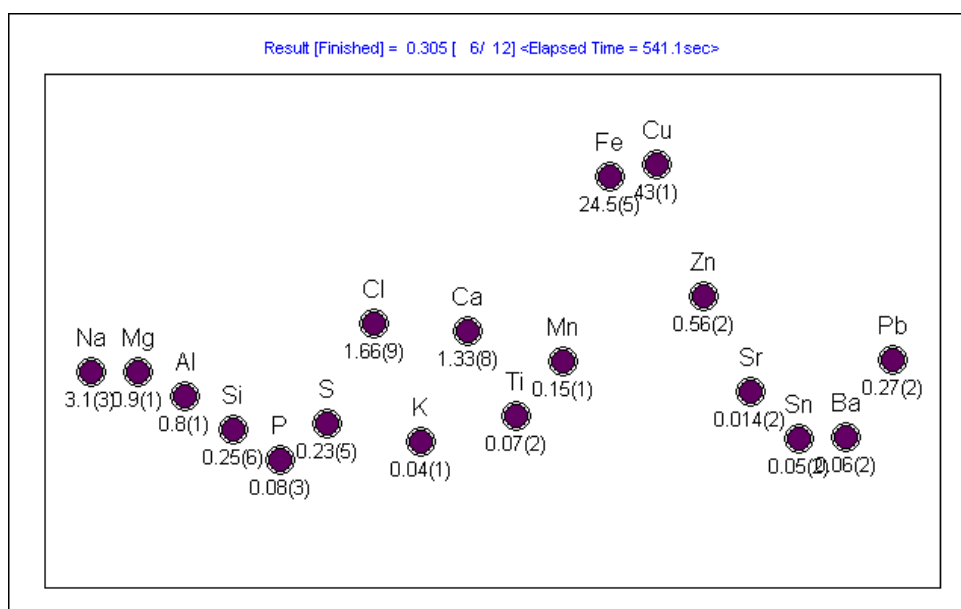


FIGURA 62 Comparação Intensidades teóricas-experimentais para a amostra TESTE na condição de concentração de oxigênio fixa.

TABELA 30 Resumo dos resultados quantitativos para a amostra TESTE.

	EVAL2-BRUKER		IILFRX-OxigenioVariavel		IILFRX-OxigenioFixo	
	I(kCPS)	C(%)	I(kCPS)	C(%)	I(kCPS)	C(%)
O	7.2	23.20	-	63(1)	-	23.2
Na	7.9	1.69	8.4	1.5(2)	8.4	3.1(3)
Mg	8.4	0.66	8.4	0.45(6)	8.4	0.9(1)
Al	3.7	0.34	3.9	0.40(8)	3.9	0.8(1)
Si	1.1	0.09	1.4	0.12(4)	1.4	0.25(6)
P	0.4	0.02	0.5	0.04(2)	0.5	0.08(3)
S	1.5	0.05	1.7	0.11(3)	1.7	0.23(5)
Cl	31.1	2.33	39.7	0.79(5)	39.7	1.66(9)
K	0.8	0.02	1.0	0.018(7)	1.0	0.04(1)
Ca	29.7	0.88	30.7	0.64(5)	30.7	1.33(8)
Ti	1.8	0.04	2.1	0.034(9)	2.1	0.07(2)
Cr	1.3	0.01	-	-	-	-
Mn	10.4	0.08	11.7	0.071(8)	11.7	0.15(1)
Fe	3751.0	23.60	3852.9	11.7(2)	3850.0	24.5(5)
Co	15.4	0.01	-	-	-	-
Ni	3.0	0.01	-	-	-	-
Cu	5651.3	43.60	5701.1	20.4(4)	5700.0	43(1)
Zn	86.5	0.54	90.3	0.27(1)	90.3	0.56(2)
Sr	3.8	0.02	4.5	0.007(1)	4.5	0.014(2)
Sn	-	-	1.0	0.025(9)	1.1	0.05(2)
Ba	-	-	1.1	0.03(1)	1.1	0.06(2)
Pb	15.4	0.19	12.8	0.13(1)	12.8	0.27(2)
		97.39		99.7		100.3

## 5 CONCLUSÕES

O procedimento elaborado se mostrou adequado à análise, contudo precisa ser aprimorado em alguns pontos, dentre eles na velocidade de determinação quantitativa, ou seja, há necessidade que as rotinas de cálculo sejam otimizadas.

A concordância entre os resultados obtidos nesse trabalho e os resultados obtidos via software comercial giraram em torno de 15% para elementos leves e em torno de 5% para elementos pesados, o que depõe a favor da metodologia desenvolvida.

A tabela de sensibilidades determina não contempla ainda todos os elementos químicos e portanto há uma restrição aparente no uso para composições desconhecidas, contudo, dentro da faixa estabelecida o sistema funciona satisfatoriamente bem.

O fato de usar as equações de Sherman-Fujino diretamente é uma novidade nesse campo e num primeiro momento se apresenta muito promissora.

O programa desenvolvido a partir do IILFRX 1.0 (só qualitativo) permitiu unir a análise qualitativa e a análise quantitativa de forma mais clara para o usuário, diferentemente de programas comerciais que tem uma direção de tratamento muitas vezes obscura ou tão específica que torna o trabalho de pesquisa no tema parâmetros fundamentais muito difícil.



## APÊNDICE

---

Esse apêndice tem por objetivo apresentar brevemente o método dos mínimos quadrados não linear, base de toda a programação numérica (MACHADO, 2006) desenvolvida no programa de quantificação apresentado ao longo desse trabalho.

- MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS NÃO LINEAR

A base para o ajuste multi-variável se encontra na possibilidade de se expandir qualquer função por série de Taylor e iterativamente determinar acréscimos a cada variável (parâmetro) de forma que haja convergência nos valores após um certo número de ciclos (repetições).

Seja uma função  $f$  qualquer baseada na variável  $x$  e intrinsecamente associada a um conjunto de  $n$  parâmetros  $a$ . Para valores pequenos de  $\Delta a_k$  em comparação com os valores de  $a_k$  pode-se escrever como primeira aproximação:

$$f(x, \{a\}) \cong f(x, \{a\}_o) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f}{\partial a_k} \Delta a_k$$

Onde  $\{a\}_o$  representa os valores tentativa iniciais para a função.

Aplicando-se o conceito de mínimos quadrados (HELENE e VANIN, 1991) chega-se a:

$$\begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & \cdot & h_{1n} \\ h_{21} & h_{22} & \cdot & h_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ h_{n1} & h_{n2} & \cdot & h_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta a_1 \\ \Delta a_2 \\ \vdots \\ \Delta a_n \end{pmatrix}$$

Onde, para um conjunto de  $m$  pontos, cada qual com sua incerteza própria  $\sigma$  temos:

$$f_k = \sum_{j=1}^m \frac{f(x_j, \{a\}) - f(x_j, \{a\}_o)}{\sigma_j^2} f_{jk}$$

$$f_{jk} = \frac{\partial f(x_j, \{a\})}{\partial a_k}$$

$$h_{ik} = \sum_{j=1}^m \frac{f_{ik} f_{jk}}{\sigma_j^2}$$

A cada inversão da matriz h determinam-se pequenas diferenças dos parâmetros  $\{a\}_o$  que via de regra melhoram a solução do sistema para os n parâmetros selecionados. Através da construção de algoritmos apropriados pode-se facilitar a convergência do processo para se chegar à solução mais rapidamente.

Para o caso da função f ser um polinômio em x, o sistema é equivalente a tradicional regressão polinomial.

A determinação das incertezas nos parâmetros é feita através do conhecimento dos elementos da diagonal da matriz inversa de h, ou seja:

$$\sigma_k = \sqrt{h_{kk}^{-1}}$$

Uma grandeza comum na avaliação da qualidade do ajuste, ou ainda, de sua convergência é a conhecida medida do  $\chi^2$  normalizado:

$$\chi^2 = \frac{1}{m - g} \sum_{j=1}^m \frac{(f(x_j, \{a\}) - f(x_j, \{a\}_o))^2}{\sigma_j^2}$$

Onde g é o número de parâmetros ajustáveis e a diferença m-g representa o números de graus de liberdade do ajuste. A grandeza considerada tende à unidade quando a diferença média entre o valor verdadeiro e o valor ajustado se aproximar da incerteza média do ponto, contudo o valor mais provável dos parâmetros ajustados depende não só da minimização de  $\chi^2$ , mas da probabilidade associada ao valor de  $\chi^2$  encontrado (HELENE e VANIN, 1991). Um método muito usado para acelerar a convergência e ainda minimizar o numero de passos de ajuste é o método de Levenberg-Marquardt (PRESS, TEUKOLSKY, *et al.*, 2007) , que se baseia em multiplicar os elementos da diagonal da matriz h convenientemente. Esse método foi

implementado no programa desenvolvido e é a base dos procedimentos de ajuste multi-variáveis de todo o código.

## BIBLIOGRAFIA

---

AGARWAL, B. **X-Ray Spectroscopy - An Introduction**. [S.l.]: Springer-Verlag, 1979.

ARAI, T. Analytical Precision and Accuracy in X-Ray Fluorescence Analysis. **The Rigaku Journal**;, v. 21, p. 26-38, 2004.

BEARDEN, J. X-Ray Wavelengths. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, p. 78-, 1967.

BEARDEN, J.; AF, B. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, p. 125-, 1967.

BENNAL, A. S.; BADIGER, N. M. Measurement of K Shell Absorption and Fluorescence Parameters for the Elements Mo, Ag, Cd, In and Sn Using a Weak Gamma Source. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 40, p. 2189-2199, 2007.

BROLL, N. Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method. **X-Ray Spectrometry**;, v. 15, p. 271-285, 1986.

BROLL, N.; CHATEAUBOURG, P. Spectral Distribution From end Window X-Ray Tubes. **Copyright (C) JCPDS-International Centre for Diffraction Data** , p. 393-402, 1999.

BRUKER-AXS. **S4PIONEER Operational manual**. Bruker-AXS. Karlsruhe. 2010.

BRUNETT, A. et al. A library for X-Ray-matter interaction cross sections for X-Ray fluorescence applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, p. 1725-1731, 2004.

CARNEIRO, A. E. V.; FILHO, V. F. N. Análise Quantitativa de Amostras Geológicas Utilizando a Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 53, n. 1ª Edição, Abril 1996. ISSN 0103-9016.

CHRISTENSEN, L. H.; PIND, N. The Application of Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence and the Fundamental Parameter Approach to the Analysis of Ni-Fe-Cr Alloys. **X-Ray Spectrometry**, v. 10, p. 156-162, 1981.

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry: Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters. **Analytical Chemistry**, v. 40, p. 1080-1086, junho 1968.

CRISS, J. W.; BIRKS, L. S.; GILFRICH, J. V. Versatile X-Ray Analysis Program Combining Fundamental Parameters and Empirical Coefficients. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 33-37, Janeiro 1978.

CULLITY, B. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2a Edição. ed. [S.l.]: [s.n.], 1977.

DEL RÍO, M. et al. XRAYLIB Tables (X-Ray Fluorescence Cross-Section), November 2003.

FINKELSHTEIN, A. L.; BRJANSKY. Estimating Particle Size Effects in X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 267, p. 2437-2439, 2009.

GERWARD, L. Empirical Absorption Equations for Use in X-Ray Spectrometric Analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 15, p. 29-33, 1986.

GIACOVAZZO, C. et al. **Fundamentals of Crystallography**. [S.l.]: Oxford University Press, 2000.

HELENE, O.; VANIN, V. **Tratamento estatístico de dados em física experimental**. 2a Edição. ed. [S.l.]: Edgard Blücher, 1991.

HENKE, B.; GULLIKSON, E.; DAVIS, J. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, And Reflection At  $E=50-30000$  eV,  $Z=1-92$ . **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 54, p. 181-342, 1993.

HÖLZER, G. et al.  $ka_{1,2}$  and  $kb_{1,3}$  X-Ray Emission Lines of The 3d Transition Metals. **Physical Review A**, v. 56, p. 4554, December 1997.

HUBBELL, J. et al. A Review, Bibliography, and Tabulation Of K,L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields. **J.Phys.Chem.Ref.Data**, v. 23, p. 339-, 1994.

HUBBELL, J. et al. Erratum: "A Review, Bibliography, And Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields". **J.Phys.Chem.Ref.Data**, v. 33, p. 621-, 2004.

JENKINS, R.; GOULD, R.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. [S.l.]: [s.n.], 1995.

KATAOKA, Y. Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry (Fundamental Parameter Method Using Sensitivity Library). **The Rigaku Journal**, Osaka, v. 6, p. 33-40, 1989.

LOSSAU, N. **Röntgen, Eine Entdeckung verändert unser Leben.** [S.l.]: Motovum(Schweiz) Verlagsgesellschaft AG,Luzern, 1995.

MACHADO, R. **Pacote IILCODE.** Autor. [S.l.]. 2006.

MOREIRA, A. C. Determinação do Coeficiente de Atenuação de Massa de Amostras da Superfície de Marte, da Lua e da Terra, no Intervalo de 1KeV a 100 GeV. **INAC**, Santos,SP, 2005.

PELLA, P. A.; FENG, L.; SMALL, J. A. An Analytical Algorithm for Calculation of Spectral Distributions of X-Ray Tubes For Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis;. **X-Ray Spectrometry**, v. 14, p. 125-135, 1985.

PRESS, W. et al. **Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing.** 3a Edição. ed. [S.l.]: Cambridge, 2007.

ROENTGEN, W. Uebereine nue Art von Strahlen. **Procedings of the Würzburg PhisicoMedical Society**, 1895.

ROUSSEAU, R. M. Concept of the Influence Coefficient. **The Rigaku Journal**;; v. 18, p. 8-21, 2001.

ROUSSEAU, R. M. Detection Limit and Estimate of Uncertaity of Analytical XRF Results. **The Rigaku Journal** , v. 18, p. 33-47, 2001.

ROUSSEAU, R. M. Debate on Some Algorithms Relating Concetration to Intensity in XRF Spectrometry. **The Rigaku Journal** , Ottawa, v. 19, p. 25-34, 2002.

ROUSSEAU, R. M. Corrections for Matrix Effects in X-Ray Fluorescence Analysis: A Tutorial. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 759-777, Junho 2006.

ROUSSEAU, R. M. The Quest for a Fundamental Algorithm in X-Ray Fluorescence Analysis and Calibration. **The Open Spectroscopy Journal**;; Ottawa, p. 31-42, Fevereiro, 2009.

ROUSSEAU, R. M.; BOIVIN, J. A. The Fundamental Algorithm: A Natural Extension of the Sherman Equation Part I: Theory. **The Rigaku Journal**;; v. 15, p. 13-28, 1998.

SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 283-306, 1955.

SHIRAIWA, T.; FUJINO, N. Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 5, p. 886-899, Outubro, 1966.

SITKO, R. Influence of X-Ray Tube Spectral Distribution on Uncertainty of Calculated Fluorescent Radiation Intensity;. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 777-786, 2007.

SITKO, R.; BEATA, Z. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. In: SHARMA, S. K. **X-Ray Spectroscopy**. [S.l.]: InTech, 2011. Cap. 8, p. 137-162.

TERTIAN, R. Unification of Fundamental Matrix Correction Methods in X-Ray Fluorescence Analysis. Arguments for a New Binary Coefficient Approach. **X-Ray Spectrometry**, v. 17, p. 89-98, 1988.

THOMPSON, A;ATTWOOD, D;GULLIKSON, E;HOWELLS, M;KIM, K-J;KIRZ, J;KORTRIGHT, J;LINDAU, I;LIU, Y;PIANETTA, P;ROBINSON, A;SCOFIELD, J;UNDERWOOD, J;WILLIAMS, G;WINICK, H. X-Ray Data Booklet. **Lawrence Berkeley National Laboratory**, October 2009.

VEIGELE, W. Photon Cross Sections From 0.1keV to 1MeV For Elements Z=1 to Z=94\*. **Atomic Data Tables**, v. 5, p. 51-111, 1973.

WARREN, B. **X-Ray Diffraction**. 2a Edição. ed. New York: Dover Publications, Inc., 1990.